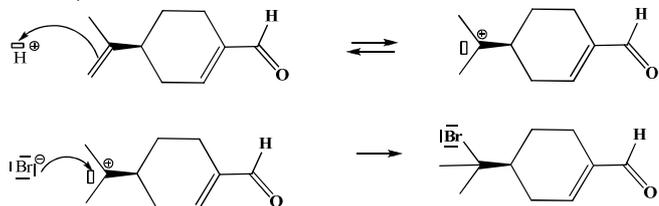


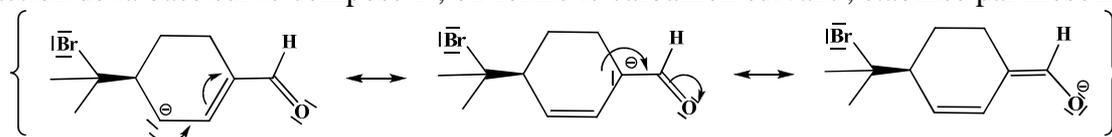
Première partie

1. Par analogie à l'hydratation d'un alcène, un mécanisme possible est le suivant :



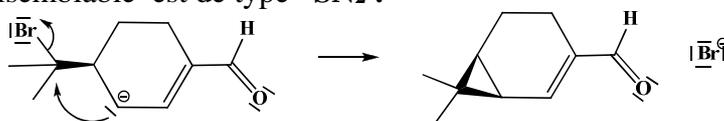
2. Le tert-butanolate de potassium est une **base forte** qui présente l'avantage de ne pas être nucléophile . On cherche dans le composé 1 des hydrogène à caractère acide : une condition essentielle est que la base conjuguée associée soit stabilisée .

Ainsi par action de la base sur le composé 1, on forme le carbanion suivant, stabilisé par mésomérie



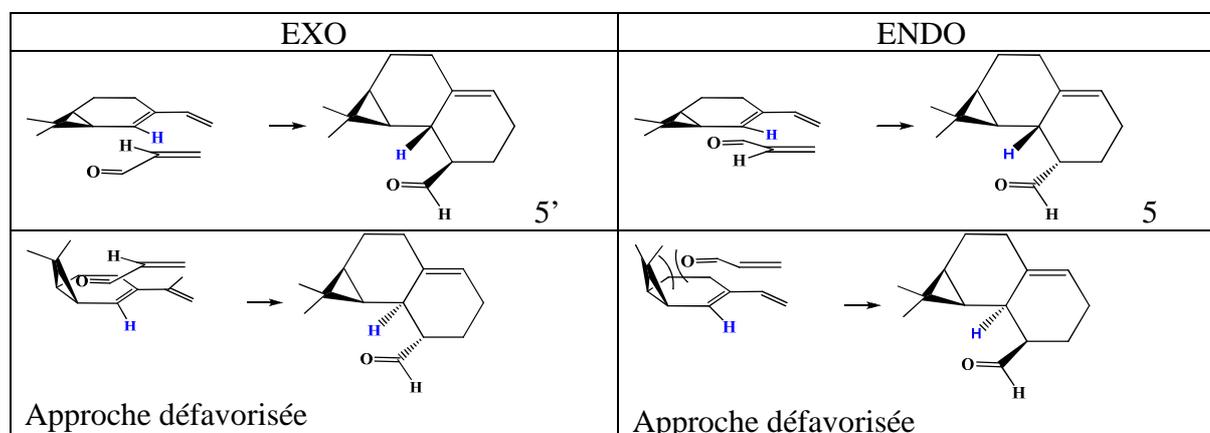
3. Le carbanion précédent est nucléophile qui par substitution nucléophile intramoléculaire conduit au composé 3 .

Le mécanisme le plus vraisemblable est de type **SN₂** :

**4. Réaction de Wittig**

5. Le propenal constitue un bon diénophile et le composé 4 est un diène : il se produit une réaction de Diels-Alder .

Les différentes approches et les cycloadduits qui en résultent sont représentés ci-dessous :



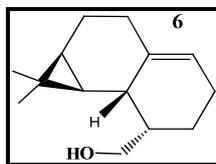
6. L'approche ENDO est celle pour laquelle la double liaison C=O du propenal se positionne sous le système π du diène ; des interactions secondaires peuvent alors se développer entre la H du diène et la BV du propenal, ce qui augmente le recouvrement entre ces orbitales frontalières .

Pour l'approche EXO, la double liaison se positionne à l'extérieur du système π du diène .

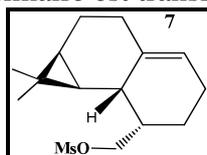
7. Le cyclopropane induit des interactions stériques défavorables : l'approche du diénoophile « dessus » est défavorisée (cf schéma ci-dessus) .

En conclusion : **5 : ENDO / diène dessus** **5' EXO / diène dessus**

8. La réduction de l'aldéhyde par l'hydrure d'aluminium conduit à l'alcool primaire :

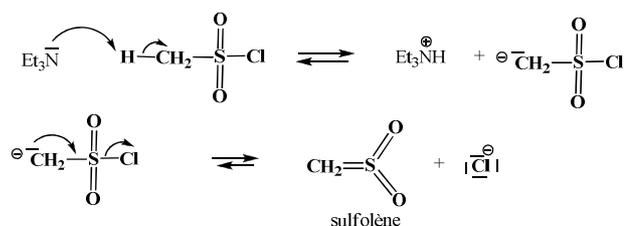


9. Par action du chlorure de mésyle l'alcool primaire est transformé en ester sulfonique :

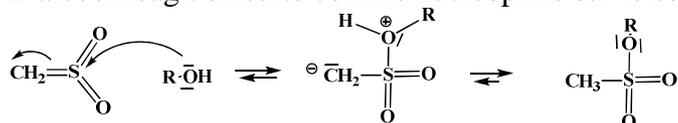


Mécanisme : on note le composé 6 ROH : (hors barème)

La triéthylamine intervient en tant que base et réagit sur le chlorure de mésyle pour conduire à un sulfolène :

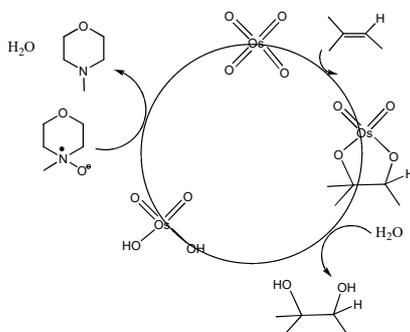


L'alcool réagit en suite comme nucléophile sur le soufre



10. L'ester sulfonique est une forme activée de l'alcool qui renforce le caractère électrophile du carbone . L'ion hydroxyde HO⁻ étant un mauvais groupe partant , une substitution nucléophile sur l'alcool est difficilement envisageable. D'autre part ici , le nucléophile considéré est un hydrure qui peut être aussi une base forte : LiAlH₄ aurait réagi sur l'alcool selon la réaction acide base ROH + LiAlH₄ → RO⁻Li⁺ + H₂ + AlH₃

11. Cf cours

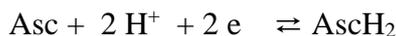


12. Régiosélectivité : la formule donnée pour le composé 9 indique que OSO₄ se fixe préférentiellement sur la face de la double liaison à **l'opposé du groupe méthyle** : contrôle stérique .

13. Lors de la formation d'un tosylate tel que le composé 10 , l'alcool intervient en tant que nucléophile . Ainsi la réaction est plus facile avec un alcool secondaire plutôt que tertiaire d'où la régiosélectivité .

Deuxième partie (extrait Centrale PC 2019)

Q14. La transformation de Asc en AscH₂ (ou vice versa) suppose un transfert d'électrons



Q15. L'acide ascorbique est le réducteur du couple redox : il peut réagir sur les oxydants et ainsi les neutraliser.

Q16. Cf cours : **montage à 3 électrodes**

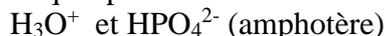
Electrode de travail / électrode de référence / Electrode auxiliaire ou contre électrode

Potentiostat : générateur de potentiel variable

Ampéremètre et Voltmètre

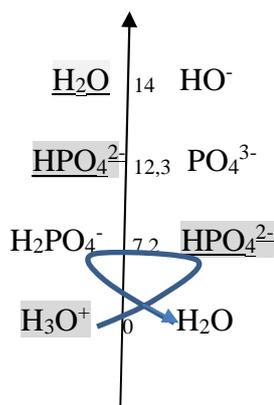
Q17. On adopte la méthode classique

1) Bilan des espèces à caractère acido-basique présentes dans la solution électrolytique :

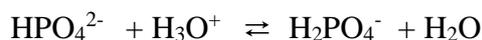


2) Recherche de la réaction prépondérante : réaction associée à la constante d'équilibre la plus grande .
(pour une réaction acide base : $K^\circ = K_{a1}/K_{a2} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$).

La constante d'équilibre la plus grande correspond à l'écart le plus grand entre pKa : la réaction prépondérante est celle entre l'acide le plus fort et la base la plus forte)



RP :



$$K^\circ = 1 / K_a = 10^{7,2} : \text{quantitative}$$

La composition dépend du réactif limitant

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,05 * 50 = 2,5 \text{ mmole}$$

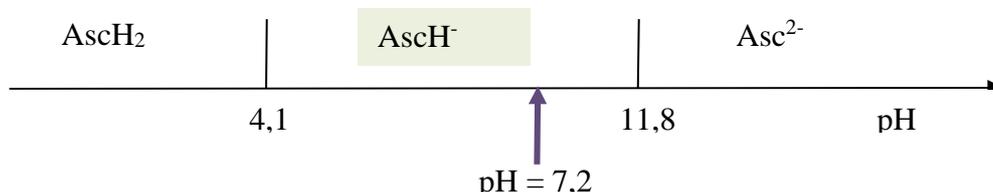
$$n(\text{HPO}_4^{2-}) = 5 \text{ mmole}$$

⇒ H₃O⁺ est le réactif limitant.

Après la réaction prépondérante , on obtient un mélange équimolaire de H₂PO₄⁻ et HPO₄²⁻ . A partir de ce mélange , il n'y pas d'évolution possible .

En conclusion ; l'électrolyte est un mélange équimolaire de H₂PO₄⁻ et HPO₄²⁻ : pH = pKa= 7,2

Pour les espèces de l'acide ascorbique , on a le diagramme de prédominance :



Q18 . analyse de la courbe intensité -potentiel

Domaine a	$I < 0$ Réduction	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$ Ou $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{HO}^-$
Domaine b	$I > 0$ Oxydation	$\text{AscH}^- \rightarrow \text{Asc} + \text{e}$
Domaine c	Palier de diffusion	Oxydation de AscH^- Transport de matière limitant
Domaine d	$I > 0$ et à nouveau croissante	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$

Q19. Par définition la surtension est définie par $\eta = E - E_{\text{eq}}$

Pour le couple H^+ / H_2 $E_{\text{eq}} = -0,06 \text{ pH} = -0,06 * 7,2 = -0,432 \text{ V}$

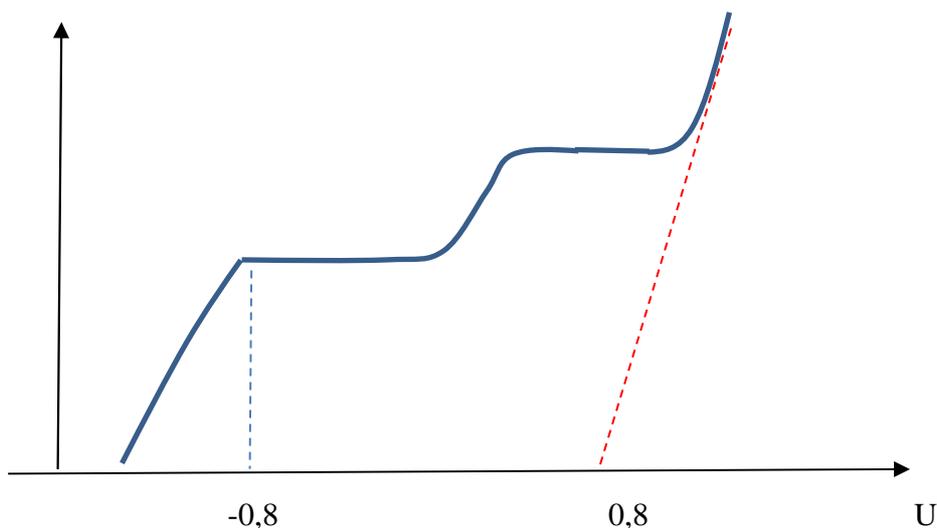
$E (i \neq 0)$ lu sur la courbe = $-0,8 + 0,20$

$$\eta_{\text{seuil}} (\text{H}^+ / \text{H}_2) = -168 \text{ mV}$$

Pour le couple $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ $E_{\text{eq}} = 1,23 - 0,06 \text{ pH} = 1,23 - 0,06 * 7,2 = 0,798 \text{ V}$

$E (i \neq 0)$ lu sur la courbe = $+0,8 + 0,20$

$$\eta_{\text{seuil}} (\text{H}^+ / \text{H}_2) = 202 \text{ mV}$$



I.B.2) Détermination de la masse d'acide ascorbique contenue dans un comprimé

Exemple de question ouverte

Q20 . Les courbes de la figure 4 montrent une évolution en fonction de la quantité d'acide ascorbique introduite .

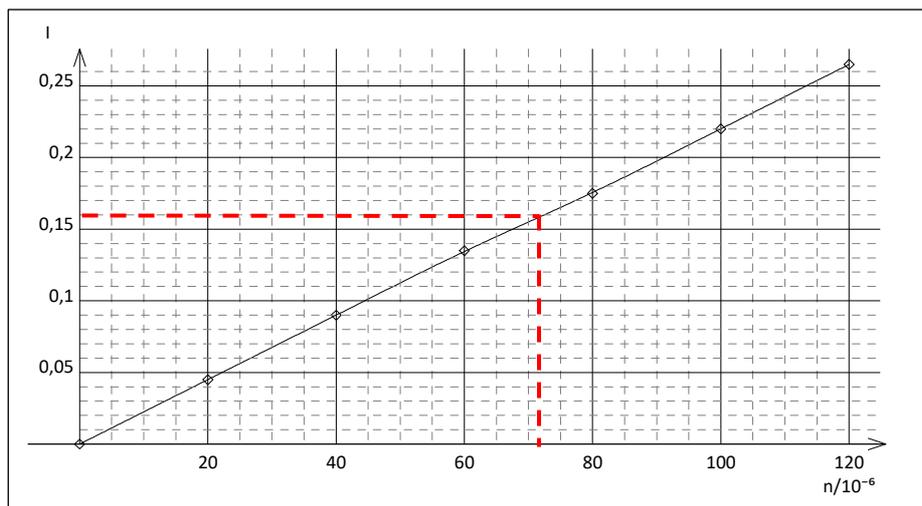
Plus précisément , c'est au niveau du palier de diffusion que l'on retrouve l'information sur la quantité de matière .

I_{lim} est proportionnelle à $C(\text{AscH}_2)$: $I_{\text{lim}} = k C(\text{AscH}_2)$

La quantité de matière de AscH_2 contenue dans 1 mL s'exprime selon $n = 1 * 20 \cdot 10^{-3} * 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-5}$

Le faisceau de courbes fournies figure 4 va permettre de tracer une courbe d'étalonnage : on lit sur chaque courbe la valeur de I_{lim} et on trace la courbe I_{lim} en fonction de la quantité en mole de AscH_2 :

n	I (mA)
0,000	0,000
$2,000 \cdot 10^{-5}$	0,0450
$4,000 \cdot 10^{-5}$	0,0900
$6,000 \cdot 10^{-5}$	0,1350
$8,000 \cdot 10^{-5}$	0,1750
0,0001	0,2200
0,00012	0,2650



Il suffira ensuite de reporter la valeur de I_{lim} de la courbe 5 sur cette droite pour déterminer la quantité présente dans le comprimé.

On trouve $n(\text{AscH}_2) \approx 7,110^{-5} \text{ mol}$ dans 40 mg

Dans un comprimé : $7,1 \cdot 10^{-5} * 1,825 / 40 \cdot 10^{-3} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Et enfin masse contenue dans un comprimé : $m = 3,2 \cdot 10^{-3} M = 3,2 \cdot 10^{-3} * 176$

$$m = 570 \text{ g}$$

Valeur compatible avec celle de l'étiquette , on peut parler de la précision des mesures ...

Troisième partie (extrait MPonts , PC , 2018)

L'iodure d'argent

21. La configuration électronique d'un cation se déduit de celle de l'atome en enlevant en priorité les électrons sur la couche caractérisée par la valeur la plus élevée de n . En appliquant la règle de Kleschkowski et le principe de Pauli , on obtient pour l'atome d'argent la configuration électronique dans l'état fondamental :



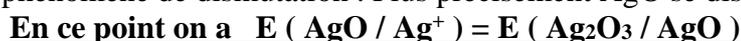
Alors pour Ag^+ , on aurait $\text{Ag}^+ : [_{36}\text{Kr}] 5s^1 4d^9$

Cependant cette configuration n'est pas compatible avec l'information donnée dans l'énoncé . On en déduit que la configuration électronique la plus stable pour l'ion argent est :

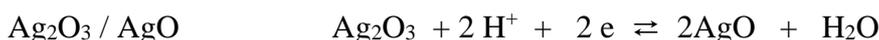


Cette configuration ne présentant que des **sous couches entièrement remplies** est effectivement stable .

22. Le point A se trouve à l'intersection de trois droites dont aucune est verticale : il est caractéristique d'un phénomène de dismutation . Plus précisément AgO se dismute en Ag^+ et Ag_2O_3 .



On exprime le potentiel de Nernst de ces deux couples à partir de leur demi réaction électronique :



D'où, la relation vérifiée par le pH au point A :

$$E^\circ(\text{AgO}/\text{Ag}^+) - 0,12 \text{ pH} - 0,06 \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ} \right) = E^\circ(\text{Ag}_2\text{O}_3/\text{AgO}) - 0,06 \text{ pH}$$

En adoptant la convention* $[\text{Ag}^+] = 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ sur les frontières (Ag^+ est la seule espèce soluble) , on obtient finalement :

$$0,06 \text{ pH}_A = E^\circ(\text{AgO}/\text{Ag}^+) - E^\circ(\text{Ag}_2\text{O}_3/\text{AgO}) - 0,06 \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ} \right)$$

A.N : $\text{pH}_A = (1,77 - 1,57 + 0,06 \cdot 2) / 0,06 = 5,33$

L'ordonnée de A se déduit de l'une ou l'autre des équations frontières :

$$E_A = 1,77 - 0,12 \cdot 5,33 - 0,06 \cdot (-2) = 1,25 \text{ V} = 1,57 - 0,06 \cdot 5,33$$

Coordonnées du point A : $\text{pH}_A = 5,33$ et $E_A = 1,25 \text{ V}$

* Pour le couple Ag^+ / Ag , l'équation de la frontière s'écrit $E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ} \right)$

Si on utilise la convention retenue , on obtient $E = 0,80 - 0,12 = 0,68 \text{ V}$, ce qui est bien compatible avec le diagramme fourni.

23. L'affectation des domaines à une espèce nécessite de connaître le degré d'oxydation de l'iode dans les différentes espèces .

D'autre part

- Une frontière non verticale sépare deux espèces de degré d'oxydation différents et le degré d'oxydation augmente avec le potentiel .
- Une frontière verticale sépare deux espèces de même degré d'oxydation et le caractère basique des espèces augmente avec le pH .

Ainsi $\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ traduit que IO_3^- est la base conjuguée de HIO_3 et donc IO_3^- se placera à droite de HIO_3

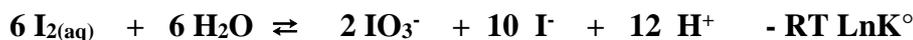
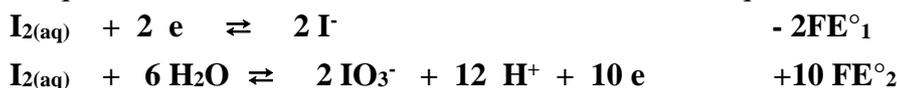
espèce	I_2	I_3^-		IO_3^-	HIO_3
do (I)	0	-1/3	-1	+V	+V
domaine	3	4	5	3	1

24....la justification d'une structure de Lewis passe par la détermination du nombre total d'électrons de valence et du nombre de doublets électroniques.

Ensuite les doublets sont répartis de façon à vérifier la règle de l'octet pour l'oxygène et on utilise ici l'hypervalence de l'iode.

Espèce	IO_3^-	I_3^-
Nombre total d'électrons de valence	$7 + 3 \cdot 6 + 1 = 26$ Soit 13 doublets	$3 \cdot 7 + 1 = 22$ Soit 11 doublets
Structure de Lewis	$\begin{array}{c} \bar{\text{O}}=\bar{\text{I}}=\bar{\text{O}} \\ \\ \bar{\text{O}} \\ \ominus \end{array}$	$\bar{\text{I}}-\overset{\ominus}{\text{I}}-\bar{\text{I}}$

25 . Conformément au diagramme E-pH , en solution aqueuse le diiode peut se dismuter en I⁻ et IO₃⁻ .
L'équation bilan de cette réaction se déduit des 2 demi équations redox :



La constante d'équilibre K[°] vérifie $-\text{RT LnK}^\circ = -10 \text{FE}_1^\circ + 10 \text{FE}_2^\circ$

En se plaçant à 25° C : $\log K^\circ = \frac{10}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ)$

La valeur de E₁[°] est donnée dans l'énoncé mais pas celle de E[°] (IO₃⁻ / I₂) ...il faut la déterminer à partir du diagramme E-pH .

On considère la frontière associée à ce couple , elle admet pour équation

$$E = E_2^\circ - 0,12 \text{pH} - 0,072 \text{pH} + \frac{0,06}{10} \log \left(\frac{[\text{IO}_3^-]^2}{[\text{I}_2] \text{C}^\circ} \right) , \text{ en prenant la convention } [\text{IO}_3^-] = [\text{I}^-] = 10^{-2} / 2$$

$$E = E_2^\circ - 0,12 \text{pH} - 0,072 \text{pH} + \frac{0,06}{10} \log(0,005) .$$

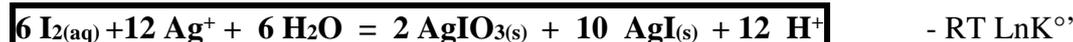
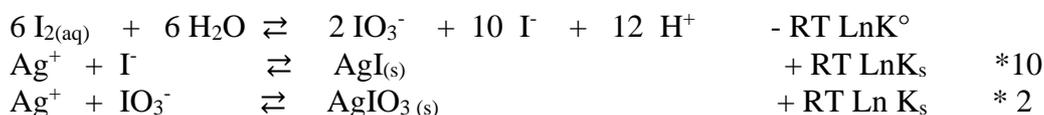
On lit sur le diagramme l'ordonnée à l'origine : 1,15 V , on en déduit $E_2^\circ(\text{IO}_3^- / \text{I}^-) = 1,16 \text{ V}$

On en déduit pour la réaction de dismutation : $\log K^\circ = -90 \dots \dots !!$

Si elle est possible, cette réaction est très peu favorisée : on ne l'observera pas .

Influence de l'ajout d'une solution de nitrate d'argent : les ions I⁻ et IO₃⁻ peuvent précipiter , ce qui va qualitativement déplacer la réaction de dismutation dans le sens direct .

En présence d'ions Ag⁺ , les phénomènes peuvent être modélisés selon :



Soit $K^{\circ'} = \frac{K^\circ}{(K_s(\text{AgI}))^{10} (K_s(\text{AgIO}_3))^2}$ **K^{°'} = 10⁸⁶** : la réaction est désormais bien favorisée .

En conclusion , l'introduction de nitrate d'argent permet d'observer la dismutation du diode

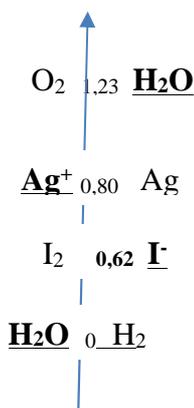
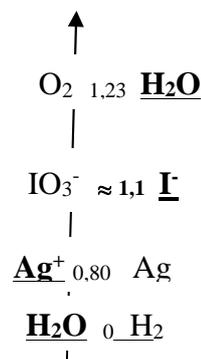
Remarque : la prévision de réactions à partir de diagrammes E-pH repose usuellement sur le recouvrement ou pas des diagrammes de prédominance des espèces , ce qui suppose la superposition des diagrammes ... mais ici les deux diagrammes sont représentés de façon indépendante ...

Q26. Lorsqu'on introduit la solution de nitrate d'argent dans la solution iodure , le bilan des espèces redox est le suivant

Oxydant : Ag⁺ , H₂O

Réducteur : I⁻ , H₂O

La possibilité de réaction redox pu pas peut être analysée simplement en utilisant la « règle du gamma » ,
Cependant les couples à considérer diffèrent selon la valeur de pH :

Si $\text{pH} < 7$ Si $\text{pH} > 7$ 

Pour $\text{pH} > 7$, la règle du gamma n'est pas vérifiée ; la réaction redox n'est pas thermodynamiquement favorisée.

Pour $\text{pH} < 7$, on peut alors envisager la réaction redox $2\text{Ag}^+ + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{I}_2$, soit encore en se ramenant à 1 I⁻ (comme pour la réaction de précipitation) $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{Ag} + 0,5 \text{I}_2$

La constante d'équilibre de cette réaction vérifie $0,06 \log K^\circ = 1 \cdot (E^\circ_{\text{Ag}} - E^\circ_{\text{I}})$ $K^\circ = 10^3$

La réaction de précipitation ($\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI}_s$) a pour constante d'équilibre $K^\circ = 10^{16,1}$

$10^3 \ll 10^{16,1}$: **la réaction redox est négligeable devant la réaction de précipitation.**

■ **La condition de précipitation** s'écrit : $[\text{Ag}^+][\text{I}^-] > K_s$, les concentrations étant celles juste après l'introduction de la solution de nitrate d'argent.

En introduisant la condition « dilution négligeable » :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{C_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}}}{V_{\text{Ag}} + V_{\text{dosé}}} \approx \frac{C_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}}}{V_{\text{dosé}}} \quad \text{soit} \quad [\text{Ag}^+] \approx x \quad \text{et} \quad [\text{I}^-] = \frac{C_{\text{I}} V_{\text{dosé}}}{V_{\text{Ag}} + V_{\text{dosé}}} \approx C_{\text{I}}$$

► Bien comprendre que la concentration virtuelle en Ag^+ n'est autre que la concentration en ions Ag^+ juste après l'introduction de la solution titrante et avant toute réaction ; elle est un indicateur de la quantité d'ions Ag^+ introduite.

La précipitation peut donc commencer pour $x C_{\text{I}} > K_s$, soit $x > 10^{-16,1} / 10^{-2} = 10^{-14,1}$

Pour une goutte de solution versée : $x = \frac{C_{\text{Ag}} \cdot 0,05}{V_{\text{dosé}}}$ avec $V_{\text{dosé}}$ exprimé en mL

$x > 10^{-14,1}$ équivaut à $C_{\text{Ag}} > 2 \cdot 10^{-13,1} V_{\text{dosé}}$

Or C_{Ag} est nécessairement supérieure à $10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ (plus concentrée que la solution à doser) ; aussi on peut considérer que la condition précédente est bien vérifiée pour des volumes dosés usuels.

■ Lors d'un dosage par précipitation la fin de précipitation correspond précisément à l'équivalence, par conséquent à $n(\text{Ag}^+ \text{ introduit}) = n(\text{I}^- \text{ à doser})$ soit

$$\boxed{x_1 = a}$$

Q27. La réaction support du dosage a pour équation bilan : $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI}_s$.

Juste après que cette réaction se soit produite, on peut alors dresser le bilan de matière suivant en fonction de la quantité de Ag^+ introduite :

	$[\text{Ag}^+]$	$[\text{I}^-]$	$\text{AgI}_{(s)}$
$x < x_1$ (Ag^+ réactif limitant)	-	$a - x$	$x V_{\text{dosé}}$
$x = x_1$	-	-	$a V_{\text{dosé}}$
$x > x_1$ (I^- réactif limitant)	$x - a$	-	$a V_{\text{dosé}}$

►► Exemple : Pour $x < a$ $[I^-] = [I^-] = \frac{C_I V_{dosé} - C_{Ag} V_{versé}}{V_{dosé} + V_{versé}} \approx \frac{C_I V_{dosé} - C_{Ag} V_{versé}}{V_{dosé}} = a - x$

Dans les 3 cas considérés, la seule réaction envisageable est la réaction inverse du dosage, elle est très peu déplacée aussi le bilan ci-dessus s'identifie au bilan à l'équilibre et par ailleurs le précipité étant présent tout le long du dosage, on peut écrire $[Ag^+][I^-] = K_s$.

On en déduit :

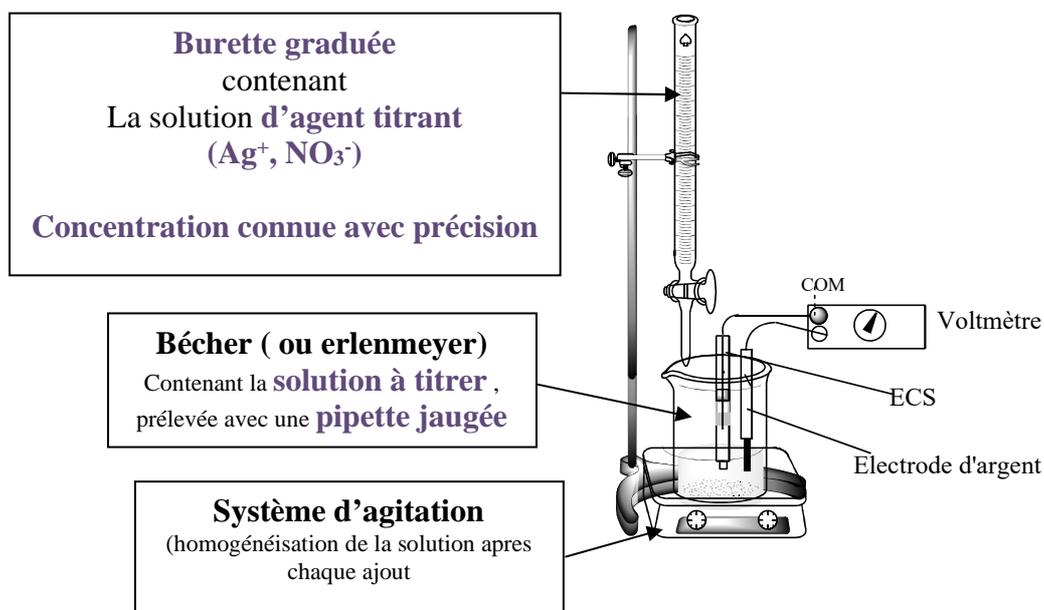
$$x < x_1 \quad c = \frac{K_s}{a - x} \quad x > x_1 \quad c = x - a$$

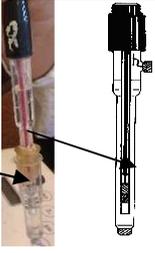
Q28. L'énoncé suggère un dosage suivi par potentiométrie dont le principe est de mesurer la ddp entre une électrode de mesure (ou électrode indicatrice) et une électrode de référence. L'électrode indicatrice est choisie de façon à ce que son potentiel soit significatif de l'évolution de la solution lors du dosage.

Ici, l'électrode indicatrice à privilégier est une électrode d'argent.

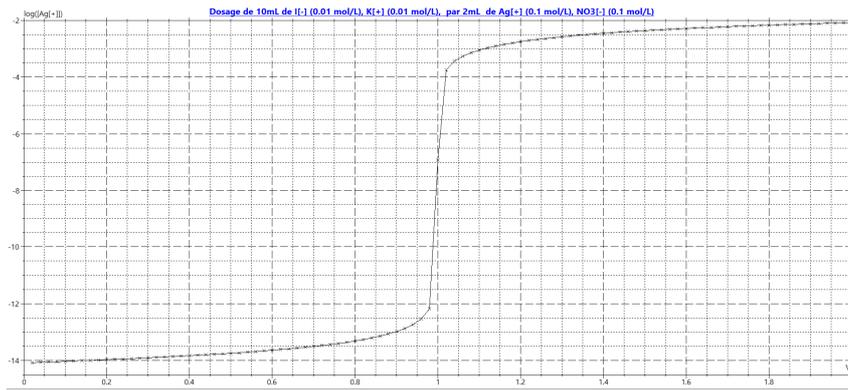
L'électrode de référence usuelle en salle de TP est l'électrode au calomel saturé (ECS), ne pas oublier de la protéger à l'aide d'une allonge de protection en présence d'ions Ag^+ .

Montage



Electrode d'argent	Electrode ECS protégée
	<p>Allonge de protection remplie de ($K^+ NO_3^-$)</p> 

Q29. La courbe de dosage (courbe donnant les variations de $U = E_{Ag} - E_{ref}$ en fonction de x a l'allure suivante :



échantillon dosé :
 10 mL , I^- : $0,01 \text{ molL}^{-1}$
 Ag^+ $0,1 \text{ molL}^{-1}$

L'équivalence est repérée par un **saut de potentiel** : le volume équivalent V_e est déterminé par exemple en utilisant la **méthode des tangentes**.

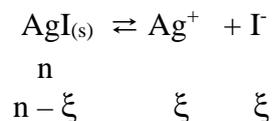
La relation à l'équivalence s'écrit $n (Ag^+)_{0 \rightarrow V_e} = n (I^-)_0$ soit $C_{Ag} V_e = C_I V_{dosé}$

Q30. L'expression du potentiel de l'électrode d'argent est donnée par la relation de Nernst . A $25^\circ C$,

$$E_{Ag} = E^\circ_{Ag} + 0,06 \log \left(\frac{C}{C^\circ} \right)$$

Expression de c pour $x = x_1$ (équivalence)

Conformément au tableau ci-dessus , l'espèce majoritaire dans le système est le précipité AgI. La seule réaction possible est alors :

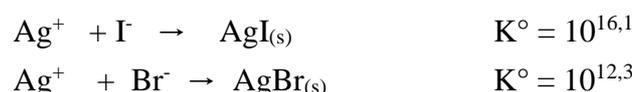


A l'équilibre , on a donc $[Ag^+] = \xi / V = [I^-]$ et $[Ag^+] [I^-] = K_s$ soit **$[Ag^+] = c = \sqrt{K_s}$**

x	$0,99 x_1$	x_1	$1,01 x_1$
$E_{Ag} (V)$	$0,8 + 0,06 * \log(10^{-16,1} / 0,01 a)$ 0,08	$0,8 + 0,06 * \log(10^{-16,1/2})$ 0,32	$0,8 + 0,06 * \log(0,01 a)$ 0,56

Ces valeurs montrent que l'amplitude du saut de potentiel est importante ($0,56 - 0,08 = 0,48 \text{ V}$) : le volume V_e pourra être déterminé avec précision.

Q31. Lorsqu'on introduit du nitrate d'argent dans une solution contenant des iodure et des bromure , on peut envisager les deux réactions

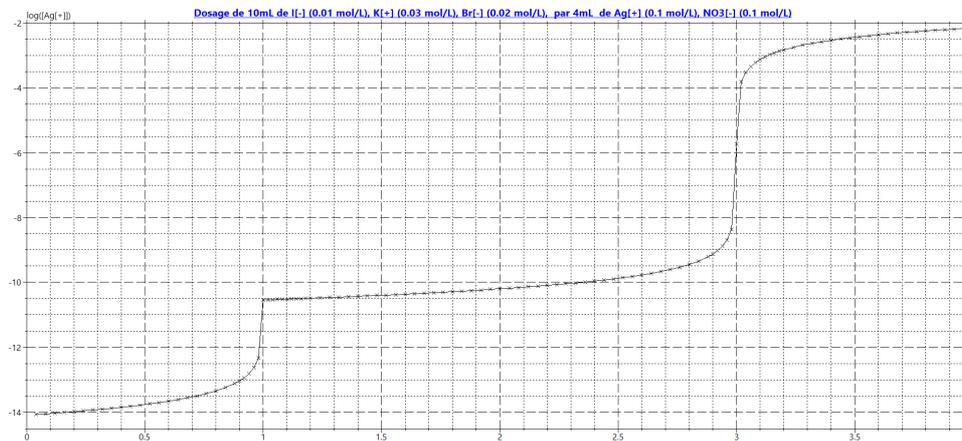


.....en supposant que les conditions de précipitation sont bien vérifiées !

Les deux réactions **ayant la meme stoechiométrie** , il est possible de comparer leurs constantes d'équilibre ; l'écart est tel qu'elles peuvent se produire successivement .

Autrement dit les ions peuvent être dosés successivement (I^- puis Br^-)

Exemple : I^- : $0,01 \text{ mol/L}$ Br^- : $0,02 \text{ molL}^{-1}$,échantillon dosé : 10 mL Ag^+ $0,1 \text{ molL}^{-1}$



Q32. La distance Ag-I s'identifie à la demi-diagonale d'un cube d'arête $a/2$ (cube dans lequel s'inscrit le site tétraédrique), soit $d_{Ag-I} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

La valeur du paramètre de maille n'est pas fournie : on la détermine à partir de la masse volumique fournie $\mu = 5170 \text{ kgm}^{-3}$

En se plaçant dans une maille, on compte $8 * \frac{1}{8} + 6 * \frac{1}{2} = 4\text{Ag}$ et 4I , d'où $\mu = \frac{4M(\text{AgI})}{N_a a^3}$

Conclusion :
$$a = \sqrt[3]{\frac{4M(\text{AgI})}{N_a \mu}} \quad \text{et} \quad d_{Ag-I} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

A.N. $M(\text{AgI}) = 108 + 127 = 235 \text{ gmol}^{-1}$

$a = 650 \text{ pm}$ et $d_{Ag-I} = 281 \text{ pm}$

D'autre part

- Pour les rayons ioniques $r(\text{Ag}^+) + r(\text{I}^-) = 100 + 216 = 316 \text{ pm}$
- Pour les rayons covalents $r(\text{Ag}) + r(\text{I}) = 145 + 139 = 284 \text{ pm}$

La valeur trouvée pour d_{Ad-I} est plus compatible avec une liaison covalente

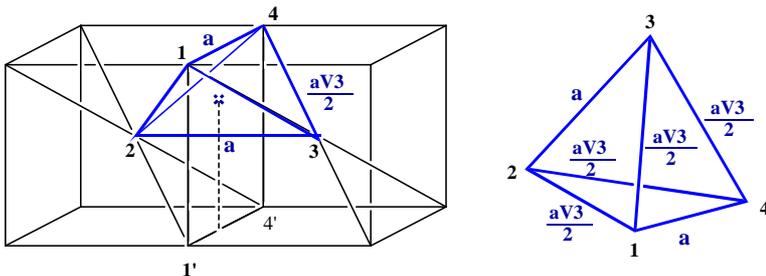
Q33. Dans le cadre du modèle ionique, *il y a contact anion-cation et non contact entre anions*.

Pour la structure cubique α , la distance minimale entre deux anions I^- est $d_{I-I} = \frac{a\sqrt{3}}{2} = 436 \text{ pm}$ et $2r(\text{I}^-) = 432 \text{ pm}$.

On a bien **non contact entre anions** $d_{I-I} > 2r(\text{I}^-)$

Q34. ...Question hors programme, les sites intersticiels de la structure cubique centrée ne sont pas une capacité exigible

Un site tétraédrique est délimité par 4 sphères, il est ici délimité par les ions iodure situés au centre de deux cubes voisins et sur 2 sommets de la face commune :



la distance d'un sommet au centre vérifie :

$$d^2 = \left(\frac{a}{4}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 \quad \text{soit} \quad d = \frac{a\sqrt{5}}{4}$$

Si les ions Ag^+ occupent ces sites, on a $d_{\text{Ag-I}} = \frac{a\sqrt{5}}{4} = 282 \text{ pm}$, cette distance est nettement inférieure à celle déduite des valeurs des rayons ioniques ...

le modèle ionique ne semble pas non plus adapté à la phase α ...

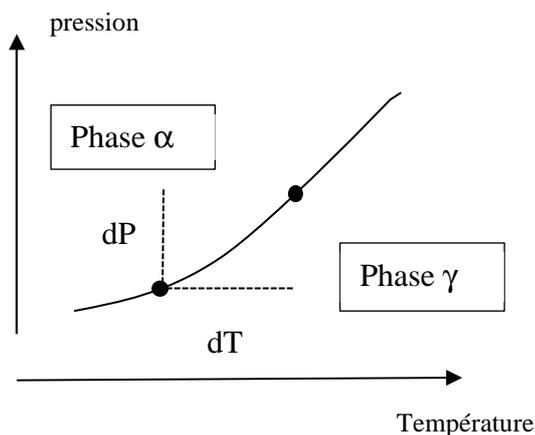
Q35. Le volume molaire V_m est le volume occupé par une mole, il se déduit de la masse volumique par la relation $\mu = \frac{M}{V_m}$

Calcul de la masse volumique de la phase α : $\mu_\alpha = \frac{2M(\text{AgI})}{N_A a^3} = 6098 \text{ kgm}^{-3}$

A.N : $M(\text{AgI}) = 235 \text{ gmol}^{-1}$ **$V_{m\gamma} = 41 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ et $V_{m\alpha} = 38 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$**

Q36. L'égalité des potentiels chimiques traduit l'équilibre entre les phases α et γ et conduit à une variance égale à 1, autrement dit P est une fonction de T et les représentations des variations de P en fonction de T constituent la courbe d'équilibre dans le diagramme d'état.

On considère deux points sur cette courbe d'équilibre :



Points sur la courbe :

$$\mu_\alpha(T, P) = \mu_\gamma(T, P)$$

$$\mu_\alpha(T + dT, P + dP) = \mu_\gamma(T + dT, P + dP)$$

Or

$$\mu(T + dT, P + dP) \approx \mu(T, P) + d\mu$$

$$\text{Et pour un corps pur } \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S_m \text{ et } \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m$$

$$\text{Soit } \mu(T + dT, P + dP) \approx \mu(T, P) - S_m dT + V_m dP$$

En appliquant l'expression développée au 1^{er} ordre pour les deux phases, il vient :

$$\mu_\alpha(T, P) - S_{m\alpha} dT + V_{m\alpha} dP = \mu_\gamma(T, P) - S_{m\gamma} dT + V_{m\gamma} dP$$

$$V_{m\alpha} dP - S_{m\alpha} dT = V_{m\gamma} dP - S_{m\gamma} dT$$

Q37. Pour une espèce pure, le potentiel chimique vérifie la relation $\mu = H_m - T S_m$ avec H_m : enthalpie molaire et S_m : entropie molaire.

La condition d'équilibre se réécrit :

$$\text{La condition d'équilibre s'écrit } H_{m\alpha} - T S_{m\alpha} = H_{m\gamma} - T S_{m\gamma} \text{ soit } T(S_{m\alpha} - S_{m\gamma}) = H_{m\alpha} - H_{m\gamma}$$

A la température T l'équilibre est réalisé

La transition de phase peut être modélisée par la réaction d'équation bilan : $\text{AgI}_\gamma \rightleftharpoons \text{AgI}_\alpha$; pour cette réaction $\Delta_r H = H_{m\alpha} - H_{m\gamma}$

En conclusion **$T(S_{m\alpha} - S_{m\gamma}) = \Delta_r H$**

Q38. En reportant la réponse 37 dans la réponse 36, on obtient $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_r H}{(V_{m\alpha} - V_{m\gamma})T}$;

on en déduit par intégration l'expression de la pression d'équilibre en fonction de la température .

$$\int \frac{dP}{dT} dT = \int \frac{\Delta_r H}{(V_{m\alpha} - V_{m\gamma})T} dT$$

Hypothèse : les grandeurs de $\Delta_r H$ et des volumes molaires sont indépendants de la température (au moins sur l'intervalle considéré) .

Alors
$$P - P^* = \frac{\Delta_r H}{V_{m\alpha} - V_{m\gamma}} \ln\left(\frac{T}{T^*}\right)$$

P^* et T^* étant un couple de valeurs pour lesquelles l'équilibre entre les deux phases est effectivement observé : on prend $T^* = 147 + 273 = 420 \text{ K}$ et $P^* = \text{pression atmosphérique} = 1,013 \text{ Pa} \approx 10^5 \text{ Pa}$

Pour répondre à la question , on considère $T = \text{température ambiante} = 25^\circ\text{C}$ ou 298 K

Par ailleurs pour la transition de phase réalisée à P constante , on a en vertu du 1^{er} principe

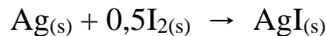
$$\Delta H = 1^* \Delta_r H = Q$$

La pression demandée vérifie
$$P = 100\,000 + \frac{6,7 \cdot 10^3}{(38-41) \cdot 10^{-6}} \ln\left(\frac{298}{420}\right) \quad \boxed{P = 0,97 \cdot 10^5 \text{ Pa}}$$

Q39. Conformément à la réponse 35 , le volume molaire de la phase γ est plus grand que celui de la phase α . Par conséquent la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ s'accompagne d'une augmentation du volume occupé . Or si les cristaux sont emprisonnés dans une matrice de verre cette augmentation de volume va poser problème .

Q40. Pour une particule sphérique de rayon r , la surface s'exprime selon $S = 4\pi r^2$: $\boxed{E_{\text{surf}} = 4\pi \sigma r^2}$

Q41. La réaction de formation standard de l'iodure d'argent a pour équation bilan



Pour cette réaction , conformément aux indications de l'énoncé $\Delta_r G^\circ = \Delta_f \phi G_\infty(T)$ et par ailleurs cette réaction traduit la formation d'une mole de l'espèce chimique $\text{AgI}_{(s)}$...mais pas sous forme de particules sphériques .

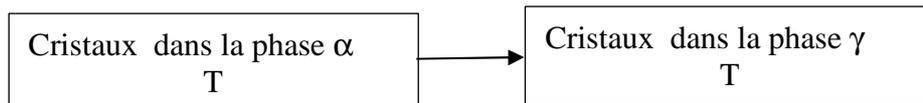
Le terme qu'il faut ajouter est celui traduisant la transformation d'une mole de solide AgI en particule sphérique de rayon r , c'est-à-dire le terme de coût énergétique rapporté à une mole .

Ainsi on détermine le nombre de mole de AgI pouvant se trouver dans une sphère de rayon r :

$$n = \frac{\text{volume de la sphère de rayon } r}{\text{Volume occupé par uen mole}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{V_{m\phi}}$$

D'où **terme à ajouter** :
$$\frac{4\pi\sigma r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = 3 \frac{\sigma V_{m\phi}}{r}$$

Q42 – On envisage la transformation



On a pour cette transformation $\Delta G = \int dG = \int \Delta_r G d\xi$ avec $\Delta_r G$ associée à $\text{AgI}_\alpha \rightarrow \text{Ag}_\gamma$

Si les espèces sont dans leur état standard : $\Delta G^\circ = \int \Delta_r G^\circ d\xi$

Or $\Delta_r G^\circ$ est indépendant de ξ : $\Delta G^\circ = \Delta_r G^\circ (\xi_f - \xi_i)$ pour une mole totalement transformée

$$\Delta G^\circ = \Delta_r G^\circ = \Delta_{f\gamma} G^\circ - \Delta_{f\alpha} G^\circ = \Delta_{f\gamma} G_\infty(T) + 3 \frac{\sigma_\gamma V_{m\gamma}}{r_\gamma} - \Delta_{f\alpha} G_\infty(T) - 3 \frac{\sigma_\alpha V_{m\alpha}}{r_\alpha}$$

On veut en fait que la transformation se fasse en sens indirect , c'est-à-dire vers la formation de la phase α . la condition cherchée s'exprime selon $\Delta_r G^\circ > 0$ soit :

$$\Delta_f G_{\infty}(T) + 3 \frac{\sigma \gamma V_{my}}{r \gamma} - \Delta_{f\alpha} G_{\infty}(T) - 3 \frac{\sigma \alpha V_{m\alpha}}{r \alpha} > 0$$

$$\Delta_f G_{\infty}(T) + 3 \frac{\sigma \gamma V_{m\alpha(1+\epsilon)}}{r \gamma} - \Delta_{f\alpha} G_{\infty}(T) - 3 \frac{\sigma \alpha V_{m\alpha}}{r \alpha} > 0$$

$$\Delta_f G_{\infty}(T) - \Delta_{f\alpha} G_{\infty}(T) > 3 \frac{\sigma \alpha V_{m\alpha(1+\epsilon)}}{r \alpha} - 3 \frac{\sigma \alpha V_{m\alpha}}{r \alpha}$$

Q43. A partir de l'équation bilan de la réaction de fonctionnement, on détermine les réactions électrochimiques aux électrodes.

La transformation de Ag en AgI est une oxydation (cf do de Ag : 0 pour Ag et +I pour AgI)

La transformation de I₂ en AgI est une réduction (cf do de I : 0 pour I₂ et -I pour AgI)

Le diiode présent à la cathode est vraisemblablement sous forme solide et la remarque liée à la sublimation laisse à penser que I₂ est bien solide dans le dispositif ...

Soit :

Anode	Cathode
$Ag(s) \rightarrow Ag^+ + e$	$I_{2(s)} + 2e \rightarrow 2I^-$

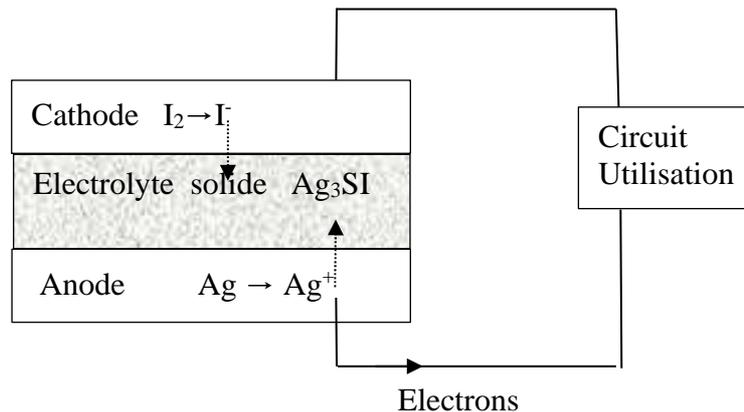
Puis, suite à la migration des ions Ag⁺ et I⁻, ils se rencontrent et se produit alors la réactions de précipitation : $Ag^+ + I^- \rightarrow AgI(s)$

Cette rencontre suppose que les ions se déplacent dans l'électrolyte solide ...

On obtiendrait alors globalement l'équation de fonctionnement $2 Ag(s) + I_{2(s)} \rightleftharpoons 2 AgI(s)$

La considération de la sublimation du diode permet de retrouver l'équation donnée dans l'énoncé ...

Schéma de la pile



44. La tension à vide s'identifie à la fem de la pile qui vérifie $\Delta_r G = - 2 F e$ avec $\Delta_r G$ l'enthalpie libre de la réaction de fonctionnement écrite selon $2 Ag(s) + I_{2(s)} \rightarrow 2 AgI(s)$

Par ailleurs $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$ et $Q_r = 1$ en supposant les solides Ag, I₂ et AgI non miscibles

A partir des données fournies $\Delta_r G^\circ = 2 \Delta_f G^\circ (AgI) = 2 * (-66,2) = -134,4 \text{ kJ mol}^{-1}$

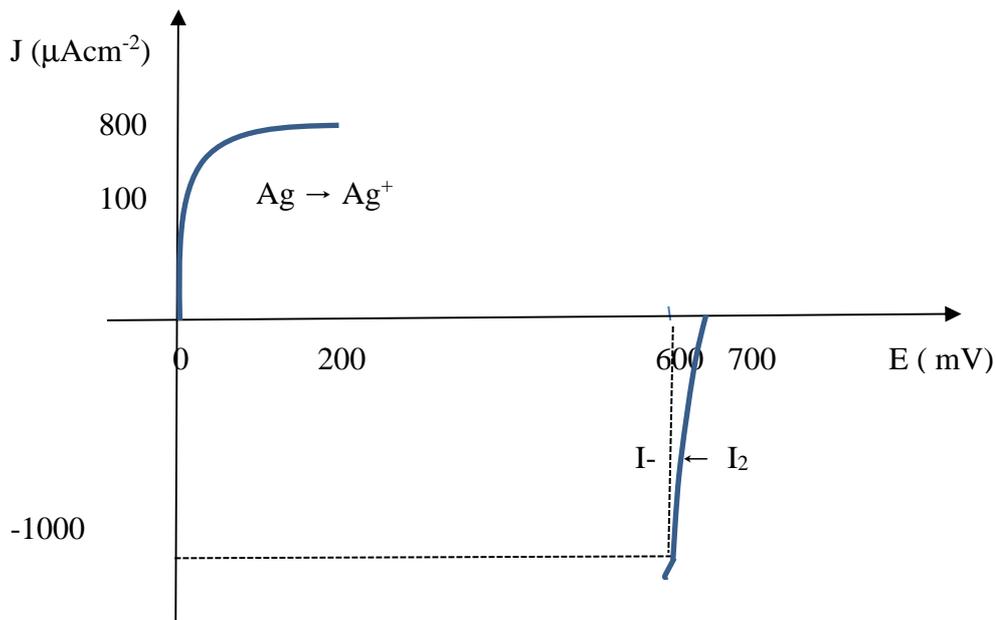
$$e = 0,70 \text{ V}$$

45. La conductivité électronique suppose la possibilité d'échange d'électrons à sa surface : on réalise un montage à 3 électrodes en utilisant Ag₃SI comme électrode de travail et comme électrolyte : la valeur de l'intensité du courant doit rester pratiquement nulle.

46. Les graphes fournis représentant E (potentiel d'électrode) en fonction de j (densité de courant) ne sont juste que les symétriques des courbes intensités -potentiels classiques !! *intérêt de cette présentation déroutante ?*

Ainsi ces graphes permettent de mesurer la vitesse des réactions électrochimiques se produisant aux électrodes.

En reprenant la représentation et les conventions classiques ($j < 0$ pour la branche cathodique....), on obtient :



Compte tenu de l'allure des courbes au voisinage de l'axe des potentiels on peut dire que les systèmes sont **rapides** aussi bien à l'anode qu'à la cathode .

La principale différence entre anode et cathode est **l'existence d'un palier** au niveau de l'anode qui traduit une limitation au niveau de la vitesse .

Usuellement , on a des paliers de diffusion mais ici cette raison n'est pas valable : l'espèce électroactive est l'argent constituant le matériau d'anode , il n'y a pas de phénomène de transport et donc pas de diffusion limitante !

Pour interpréter la limitation , on peut considérer que le $\text{AgI}_{(s)}$ formé vient de déposer à la surface de l'argent et qu'il est moins conducteur que l'argent métallique .