

DS de Chimie n° 6 – 25 Mars / Sujet n°2

N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

L'utilisation de la calculatrice est autorisée

Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.

Le sujet est composé d'un exercice et de 2 parties indépendantes

Exercice : Synthèse de la melokhanine E

La melokhanine E, alcaloïde indolique qui présente des activités antibactériennes, a été isolée en 2016 à partir d'une plante subtropicale utilisée en médecine traditionnelle chinoise. Une synthèse de cette molécule a récemment été décrite via les préparations intermédiaires du spirooxindole **11** et de l'acide bicyclique **12**, suivies d'une réaction de couplage et d'une étape finale de polycyclisation.

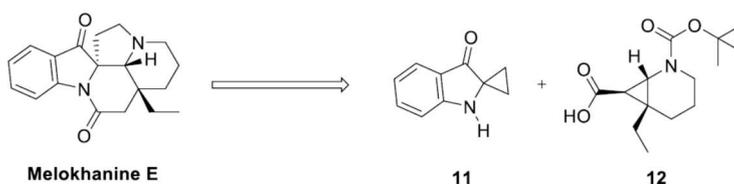


Figure 4 – Synthèse de la melokhanine E.

1. Indiquer les centres stéréogènes de la melokhanine E en précisant le descripteur stéréochimique du ou des centre(s) stéréogène(s) quaternaire(s).

On s'intéresse dans la suite à la synthèse du spirooxindole 11

La synthèse du spirooxindole **11** débute par une réaction en milieu basique aqueux de l'acide 2-aminobenzoïque **13** avec l' α -bromo- γ -butyrolactone **14**. Le composé **15** (de formule brute $C_{11}H_{11}NO_4$) obtenu est alors mis en présence d'anhydride acétique et de triéthylamine à $130\text{ }^\circ\text{C}$ pour fournir le composé **16**. Ce dernier est alors chauffé en présence de chlorure de sodium dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) comme solvant (entre 155 et $160\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures) pour conduire à **17** (de formule brute $C_{12}H_{11}NO_2$). Enfin, après action d'hydroxyde de potassium dans le méthanol, le spirooxindole **11** est obtenu.

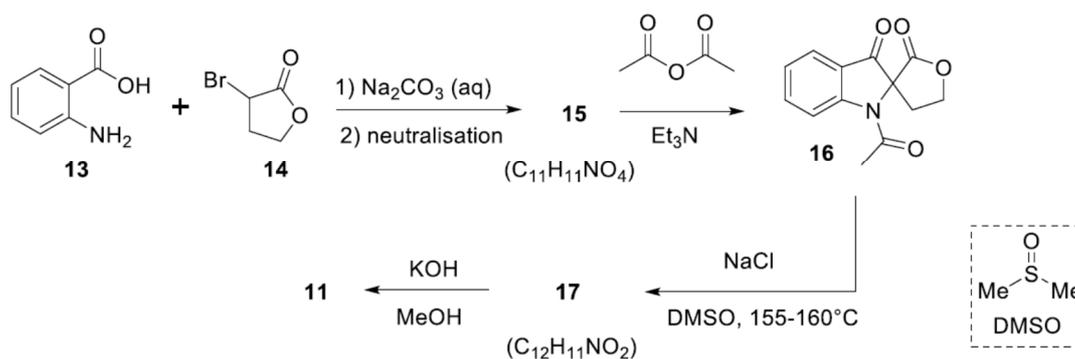


Figure 5 – Synthèse du spirooxindole **11**.

2. Pourquoi est-il nécessaire d'utiliser Na_2CO_3 dans l'étape conduisant à **15**.
3. Proposer une structure pour le composé **15** en considérant qu'une réaction de type $\text{S}_{\text{N}}2$ a lieu.
4. Pour l'étape **15** \rightarrow **16**, indiquer le ou les rôle(s) de l'anhydride acétique.
5. Proposer une structure pour le composé **17**.
6. Proposer un mécanisme réactionnel pour cette réaction sachant qu'un dégagement de dioxyde de carbone est observé.
7. En précisant de quel type de réaction il s'agit, proposer un mécanisme réactionnel pour la réaction **17** \rightarrow **11**.

La description de la RMN 1H de **11** est la suivante : ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.63 (d, 1 H, $J = 6$ Hz), 7.46–7.41 (m, 1 H), 6.97 (d, 1 H, $J = 9$ Hz), 6.90–6.85 (m, 1 H), 5.12 (s, 1 H), 1.54–1.50 (m, 2H), 1.45–1.41 (m, 2H).

8. Sur la base de la description RMN de **11** fournie, attribuer chacun des signaux observés.

Première partie : Séparation par électrodéposition d'un mélange d'ions Cu(II), In(III) et Ga(III) obtenu après recyclage de panneaux photovoltaïques

Le CIGS, de l'anglais « Copper Indium Gallium Selenide » (sélénure de cuivre, d'indium et de gallium), est un composé chimique de formule générique $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$. Il s'agit d'un semi-conducteur utilisé pour réaliser des cellules photovoltaïques à couches minces de haute efficacité. Une cellule photovoltaïque, ou cellule solaire, est composée d'un matériau semi-conducteur qui absorbe l'énergie lumineuse et la convertit en courant électrique (effet photo-électrique). Les cellules de première génération utilisent le silicium sous forme cristalline comme matériau semi-conducteur. Pour ce faire, le silicium est fondu puis refroidi afin d'obtenir un cristal, découpé ensuite en fines tranches appelées « wafers ». Cette méthode de production est très énergivore. Les cellules solaires à couches minces constituent la seconde génération de technologie photovoltaïque. Dans ce cas, une couche de semiconducteur est directement déposée sur un substrat comme du verre ou du plastique. La production de ce type de cellules est moins coûteuse que celle de première génération car elle consomme moins de matériau semi-conducteur et ne nécessite pas de passer par l'étape de transformation en « wafers ».

Parmi les semi-conducteurs utilisés pour la technologie à couches minces, le CIGS présente l'avantage de pouvoir être déposé sur des surfaces flexibles afin de réaliser des panneaux solaires souples et légers. Pour assurer les ressources en indium et en gallium, le CIGS doit être recyclé. Le recyclage de ces déchets implique un traitement hydrométallurgique qui comprend la dissolution, la précipitation et l'extraction par solvant pour la séparation des éléments. Après cette séparation, l'électrodéposition peut être utilisée pour la récupération de l'indium, du cuivre et du gallium.

Q.1. Écrire la configuration électronique de l'atome de cuivre dans son état fondamental, selon la règle de Klechkowski. En réalité, la dernière sous-couche s n'est occupée que par un électron. Proposer une explication.

Q.2. Donner les configurations électroniques des ions Cu^+ et Cu^{2+} .

Q.3. La masse molaire atomique du cuivre est égale à $63,546 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Justifier le fait que cette valeur n'est pas un nombre entier.

On considère d'abord une solution contenant un mélange modèle d'ions Cu^{2+} dans une solution aqueuse d'acide perchlorique HClO_4 de concentration $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La courbe courant-potential enregistrée avec une électrode de cuivre (**Figure 8**, courbe en tirets) montre une seule vague de réduction. L'acide perchlorique HClO_4 est un acide fort, et on supposera l'ion perchlorate ClO_4^- non complexant.

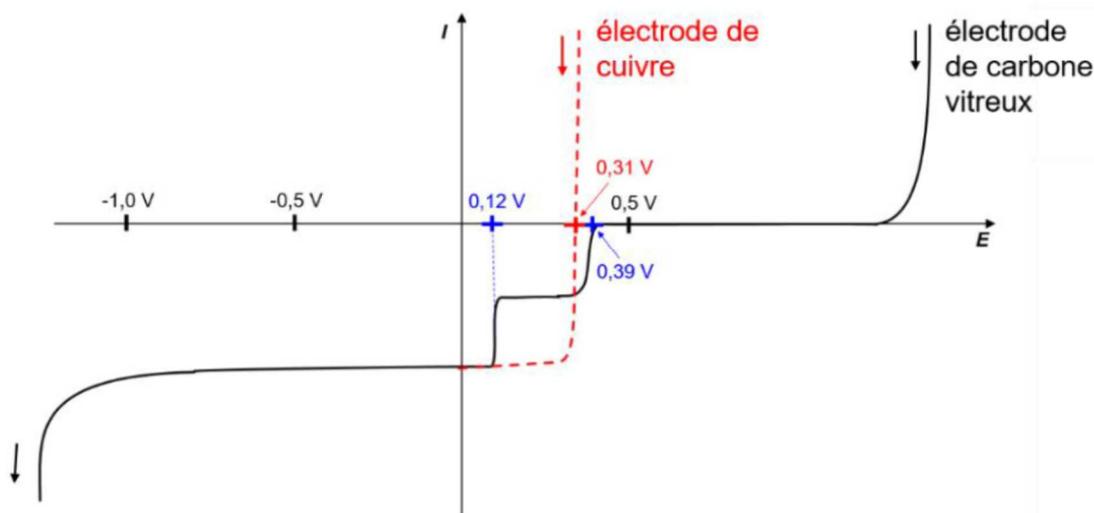


Figure 8. Courbe courant-potential en régime stationnaire à 25°C pour $\text{Cu}(\text{II})$ en solution aqueuse d'acide perchlorique HClO_4 à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (courbe en tirets, électrode de cuivre) ou en solution aqueuse de HCl à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (courbe en trait plein, électrode de carbone vitreux). Les flèches indiquent le sens du tracé. Le potentiel est mesuré par rapport à l'électrode normale à hydrogène, ENH.

Q.4. Donner une représentation de Lewis de l'ion perchlorate. Indiquer, en le justifiant, la géométrie autour de l'atome de chlore.

Q.5. Montrer que l'ion Cu^+ n'est pas stable dans la solution aqueuse d'acide perchlorique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Écrire l'équation de la réaction correspondante et donner son nom.

Q.6. Indiquer, en le justifiant, si le couple Cu^{2+}/Cu est rapide ou lent sur électrode de cuivre dans la solution aqueuse d'acide perchlorique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Q.7. Décrire la courbe courant-potential observée sur la **Figure 8** dans la solution aqueuse d'acide perchlorique (courbe en tirets) et écrire les réactions électrochimiques associées aux différentes parties de la courbe.

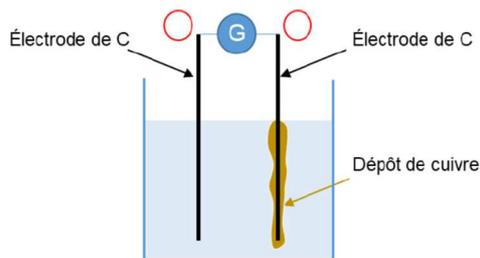
Q.8. En déduire la concentration en ions Cu^{2+} dans la solution modèle.

Q.9. Expliquer pourquoi on n'observe pas de palier de diffusion en oxydation sur la courbe courant potential.

La **Figure 8** présente également la courbe courant-potential d'un mélange d'ions Cu^{2+} dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, sur électrode de travail en carbone vitreux (courbe en trait plein). Pour simplifier, on supposera qu'en milieu acide chlorhydrique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, tout le $\text{Cu}(\text{II})$ est sous la forme CuCl^+ et le $\text{Cu}(\text{I})$ sous la forme CuCl_2^- .

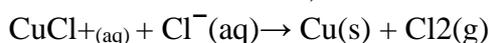
L'étude porte ici sur l'électrodéposition du cuivre à partir de la solution d'ions Cu^{2+} en milieu acide chlorhydrique.

Q10. Reproduire sur la copie le schéma suivant d'un montage d'électrolyse d'une solution d'ions Cu^{2+} en solution aqueuse d'acide chlorhydrique, en indiquant :



- les pôles du générateur,
- le nom des électrodes,
- le sens de circulation du courant dans le circuit,
- la nature et le sens de déplacement des porteurs de charge lors de l'électrolyse.

L'équation de la réaction d'oxydo-réduction modélisant la transformation se déroulant lors de l'électrolyse, si la tension entre les électrodes est suffisante, s'écrit :



Q11. Déterminer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K puis exprimer, sans la calculer, la constante d'équilibre associée. Indiquer si la réaction est favorisée ou non, et commenter.

Q12. En déduire une expression du potentiel standard du couple CuCl^+/Cu . Estimer sa valeur.

Q13. La courbe courant-potentiel mesurée montre deux vagues successives en milieu acide chlorhydrique, alors qu'en milieu HClO_4 il n'y a qu'une seule vague. Expliquer cette différence en s'appuyant sur la question **Q.5**.

Q14. Écrire les équations des réactions électrochimiques ayant lieu à la cathode de carbone vitreux pour un potentiel imposé de $-0,30 \text{ V/ENH}$.

Q15. Écrire les équations des deux réactions électrochimiques pouvant avoir lieu à l'anode lors de l'électrolyse.

On va s'intéresser par la suite à une solution électrolytique contenant un mélange d'ions $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{In}(\text{III})$ et $\text{Ga}(\text{III})$ en milieu acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} , obtenu lors du recyclage de panneaux photovoltaïques, après les étapes de dissolution, précipitation et extraction.

Le cuivre est d'abord récupéré par électrolyse en utilisant une cathode en carbone vitreux avec un potentiel imposé de $-0,30 \text{ V/ENH}$. Après avoir récupéré le cuivre et nettoyé la cathode, une seconde électrolyse avec un potentiel appliqué de $-0,90 \text{ V/ENH}$ permet d'obtenir l'indium. L'électrolyse des ions gallium n'est pas possible dans ce milieu.

On considèrera que les contre-ions des ions métalliques sont des ions chlorures Cl^- et que les formes majoritaires de $\text{In}(\text{III})$ et de $\text{Ga}(\text{III})$ sont, respectivement, InCl_4^- et GaCl_4^- .

Q16. Donner deux raisons pour lesquelles on ajoute de l'acide chlorhydrique HCl dans le mélange $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{In}(\text{III})$ et $\text{Ga}(\text{III})$ issu du recyclage, avant de démarrer l'électrolyse.

La courbe courant-potentiel mesurée avant la première électrolyse (celle de $\text{Cu}(\text{II})$), pour le mélange d'ions $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{In}(\text{III})$ et $\text{Ga}(\text{III})$ issu du recyclage, est donnée sur la **Figure 9**. On n'observe pas d'intermédiaires $\text{In}(\text{II})$ ou $\text{In}(\text{I})$ lors de la réduction de $\text{In}(\text{III})$. Le couple $\text{Ga}(\text{III})/\text{Ga}$ est lent avec une surtension cathodique importante sur carbone vitreux et n'est pas observé.

La concentration en $\text{Cu}(\text{II})$ est celle déterminée à la question **Q.8**

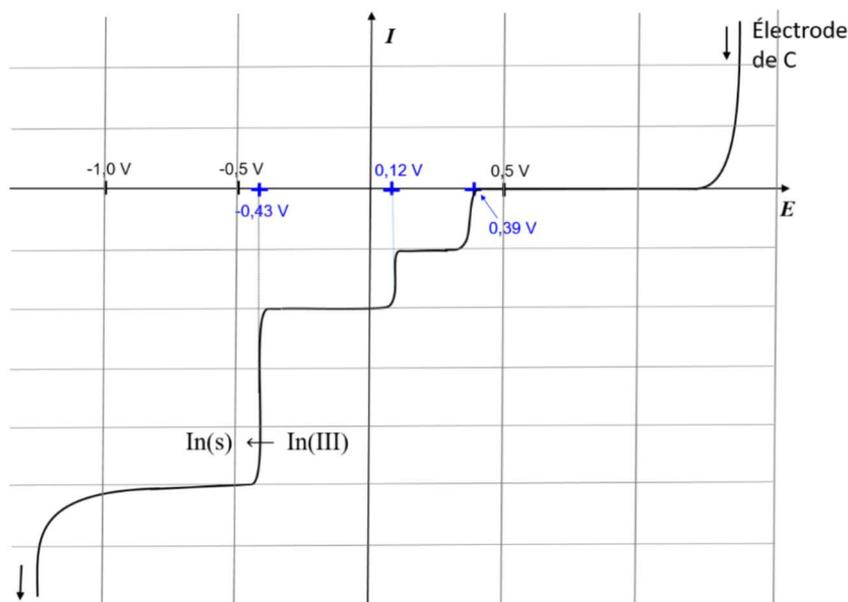


Figure 9. Courbe courant-potentielle sur électrode de carbone vitreux pour un mélange d'ions Cu(II), In(III) et Ga(III) en milieu acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} , enregistrée avant la première électrolyse.

Q.17. Écrire les équations des réactions électrochimiques qui se déroulent à la cathode de carbone vitreux pour un potentiel imposé de $-0,90 \text{ V/ENH}$.

Q.18. Par une résolution graphique, exprimer la concentration initiale de In(III) en fonction de celle de Cu(II), en supposant que tous les coefficients de diffusion sont identiques.

La **Figure 10** montre l'évolution temporelle du courant cathodique d'électrolyse pour une tension imposée de $-0,30 \text{ V/ENH}$ (**Figure 10a**). Le cuivre se dépose à la surface de la cathode sous forme de fragiles dendrites (**Figure 10b**).

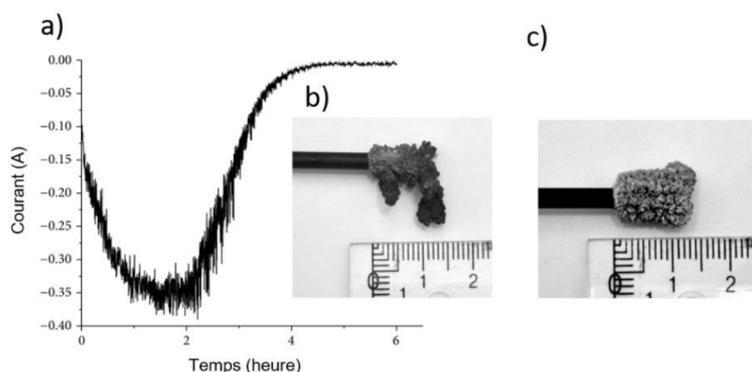


Figure 10. Séparation électrochimique du Cu(II) et de l'In(III) du mélange Cu(II), In(III), Ga(III) : a) courant traversant le circuit en fonction du temps au cours de l'électrolyse pour un potentiel imposé à la cathode de $E = -0,30 \text{ V/ENH}$.

b) Photo du dépôt decuivre sur l'électrode de carbone vitreux. c) Photo du dépôt d'indium sur l'électrode de carbone vitreux après électrolyse à un potentiel imposé de $E = -0,90 \text{ V/ENH}$.

Q.19. Expliquer pourquoi l'intensité du courant mesuré au cours de l'électrolyse devient nulle à partir d'une certaine durée (**Figure 10a**).

Lors de l'électrolyse à potentiel imposé à la cathode égal à $-0,30 \text{ V/ENH}$, on obtient une masse de cuivre m_{Cu} déposée sur l'électrode de $0,29 \text{ g}$. Par intégration de la courbe $I = f(t)$, la quantité d'électricité mesurée Q vaut 1000 C avec un rendement faradique de 91% .

Q.20. Donner la définition du rendement faradique de cette électrolyse et l'exprimer en fonction de n , F , Q , m_{Cu} et M_{Cu} , où n est le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday, m_{Cu} la masse de cuivre déposée, M_{Cu} la masse molaire atomique du cuivre.

À partir de la solution issue de la première électrolyse, une seconde électrolyse au potentiel imposé à la cathode de $-0,90$ V est menée avec l'électrode de carbone vitreux nettoyée. L'indium se dépose sur la cathode (**Figure 10c**). On obtient une masse d'indium m_{In} de $0,46$ g à partir d'un mélange de volume 50 mL et de concentration initiale $0,1$ mol.L⁻¹ en ions In(III).

Q.21. Exprimer, puis calculer le rendement électrochimique pour l'électrolyse de l'In(III) dans le mélange. Proposer une raison pouvant expliquer que ce rendement électrochimique est inférieur à 100%.

Le raisonnement pourra s'appuyer entre autres sur la **Figure 10c**.

Q.22. La **Figure 9** montre la courbe courant-potentiel avant la première électrolyse, c'est-à-dire

enregistrée à $x = 0$ où x est le taux d'avancement de la première électrolyse ($x = \frac{n_{\text{Cu(II)}}^{t=0} - n_{\text{Cu(II)}}^t}{n_{\text{Cu(II)}}^{t=0}}$)

Recopier l'allure de cette courbe sur la copie et rajouter sur ce graphe l'allure des courbes courant-potentiel attendues au cours de la première électrolyse pour deux valeurs du taux d'avancement, $x = 0,5$ et $x = 1$. Pour pouvoir électrolyser le Ga(III), on change d'électrolyte-support et de pH. On se place en solution aqueuse de NaClO₄ à 4 mol.L⁻¹ et de HClO₄ à $0,02$ mol.L⁻¹, et on mesure dans un premier temps la courbe courant-potentiel en régime stationnaire d'une solution ne contenant que des ions Ga³⁺ à la concentration $c = 0,001$ mol.L⁻¹. On ajoute un excès de thiocyanate de sodium NaSCN (2 mol.L⁻¹) qui conduit à la formation du complexe Ga(SCN)₂⁺ puis on retrace une nouvelle courbe courant-potentiel

Les parties correspondant aux courants positifs des courbes sont liées à la méthode de mesure et ne seront pas prises en compte dans l'étude.

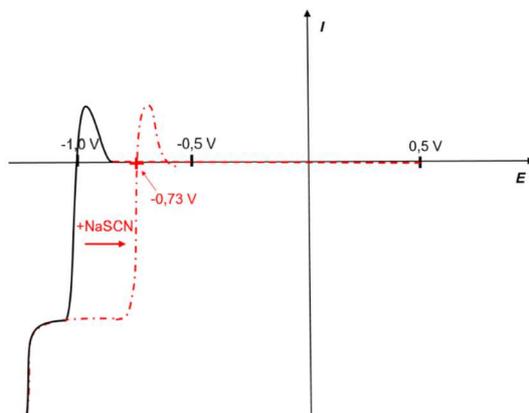


Figure 11. Courbe courant-potentiel en régime stationnaire pour une solution de Ga(III) de concentration $0,001$ mol.L⁻¹ en solution aqueuse de NaClO₄ à 4 mol.L⁻¹ et de HClO₄ à $0,02$ mol.L⁻¹. La courbe courant-potentiel en trait plein correspond à la solution de Ga³⁺ avant l'ajout du thiocyanate de sodium NaSCN ; la courbe en tirets pointillés correspond à l'enregistrement après ajout d'un excès de thiocyanate de sodium (2 mol.L⁻¹).

Remarque : l'échelle prise pour l'axe du courant n'est pas la même que celle des figures précédentes.

Q.23. Écrire les équations des réactions électrochimiques de réduction du Ga(III) en Ga(s) en l'absence et en présence d'ions thiocyanate SCN⁻.

Q.24. Exprimer, puis déterminer la valeur du potentiel standard du couple Ga(SCN)₂⁺/Ga(s).

Q.25. Indiquer les conditions de potentiel à imposer à la cathode pour réaliser l'électrodéposition de gallium en présence de thiocyanate de sodium.

Q.26. Conclure sur l'intérêt d'ajouter des ions thiocyanate dans le milieu pour l'électrodéposition du Gallium.

Deuxième partie partie : l'iodure d'argent

L'iodure d'argent fut autrefois utilisé en photographie et de nos jours il sert à l'occasion de déclencheur de pluie par projection dans les nuages. Mais ce sont surtout les excellentes propriétés de conduction ionique d'une de ses phases, malheureusement instable à température et pression ambiantes, qui ont attiré l'attention de la communauté scientifique depuis des décennies.

Après quelques généralités sur la précipitation de l'iodure d'argent, le problème s'attarde sur cette phase superionique et les stratégies pour la stabiliser à température ambiante.

Q27. En expliquant la démarche, donner la configuration électronique de l'ion Ag^+ sachant qu'il n'a pas de couches électroniques remplies partiellement.

Les diagrammes potentiel-pH (simplifiés) de l'argent et de l'iode sont fournis ci-après. La concentration totale en espèces solubles vaut 10^{-2} mol/L.

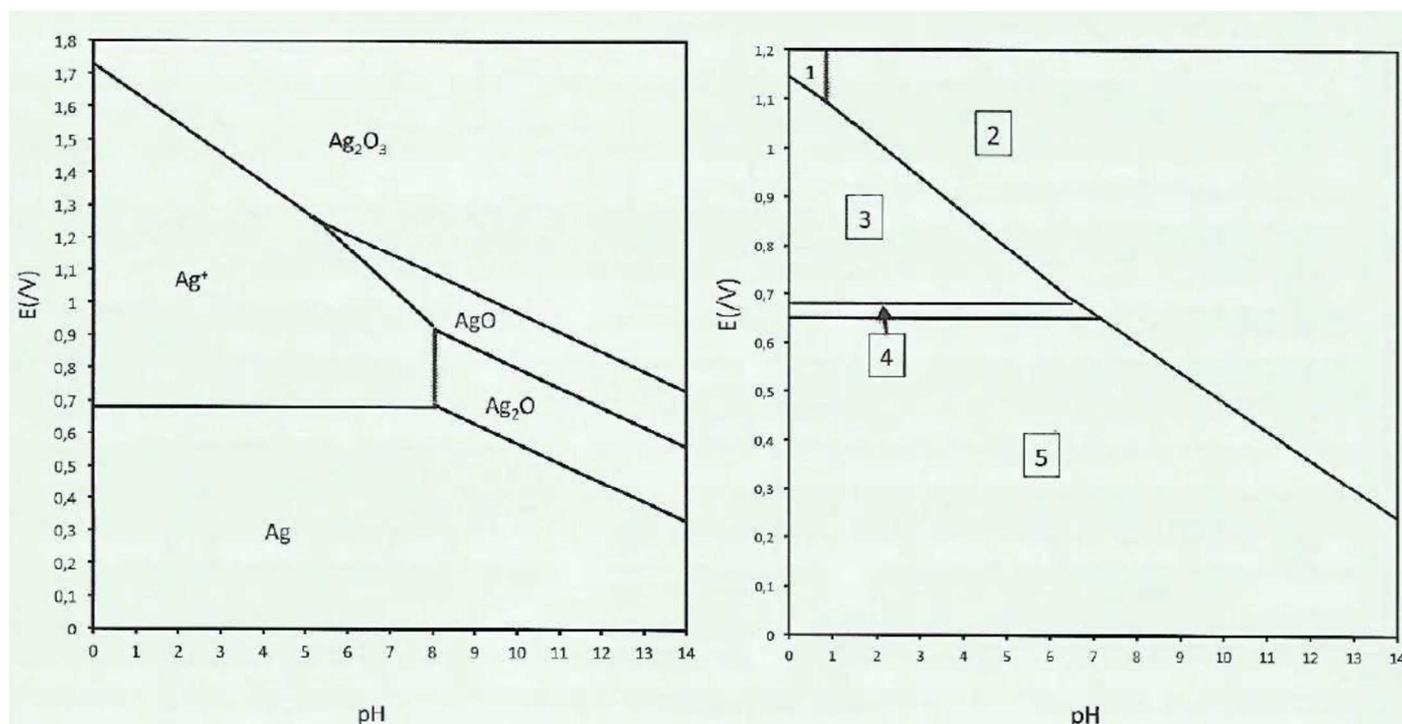


Figure 4: diagrammes potentiel-pH de l'argent (à gauche) et de l'iode (à droite)

Q28. Dans le diagramme potentiel-pH de l'argent, déterminer par le calcul les coordonnées du point A à l'intersection des domaines de Ag^+ , $\text{Ag}_2\text{O}_{3(s)}$ et $\text{AgO}_{(s)}$.

Q29. Dans le diagramme potentiel-pH de l'iode, affecter aux différents domaines numérotés les espèces: I_2 , I^- , I_3^- , IO_3^- , HIO_3 . Justifier.

Q30. Proposer une formule de Lewis pour l'ion IO_3^- et pour l'ion I_3^- .

On ajoute une solution de nitrate d'argent en excès dans une solution de diiode $\text{I}_2(\text{aq})$.

Q31. Qu'observe-t-on lors de l'ajout de nitrate d'argent ? Indiquer les réactions impliquées et évaluer la constante de la réaction bilan à pH=3.

Nous allons à présent considérer la précipitation de AgI à des fins de dosage d'une solution d'iodure I^- dont la concentration est proche de 10^{-2} mol/L. On négligera tout effet de dilution lors de l'ajout de la solution d'argent (supposée beaucoup plus concentrée que la solution d'iodure) et on notera **a** la concentration en

iodure et x la concentration virtuelle en Ag^+ ajouté, autrement dit la concentration qui serait observée s'il n'y avait pas de précipitation, correspondant donc à la quantité d'argent ajoutée divisée par le volume dosé.

Q32. Justifier qu'il n'y a pas de réactions d'oxydo-réduction en compétition avec la précipitation. Montrer qu'on peut estimer que la précipitation de AgI commence dès la première goutte de la solution de nitrate d'argent versée (volume d'une goutte: environ 0,05 mL). Quelle est la valeur de x (notée x_1) en fin de précipitation ?

Q33. Exprimer la concentration réelle c en ions Ag^+ en fonction de x dans les domaines $x < x_1$ et $x > x_1$.

Q34. Proposer un montage permettant de mesurer la concentration en ions Ag^+ en solution à l'aide d'une électrode qu'on précisera.

Q35. Représenter schématiquement l'évolution du signal mesuré par l'électrode précédente en fonction de x , on expliquera comment le signal obtenu permet de doser les ions I^- .

Q36. Dans le cas $a=10^{-2}$ mol/L, calculer le potentiel de l'électrode pour $x=x_1$, $x=0,99x_1$ et $x=1,01x_1$. Conclure quant à la sensibilité du dosage.

Q37. Est-il possible par cette méthode de doser séparément les ions iodure et bromure ? Justifier.

L'iodure d'argent AgI se présente à température ambiante sous deux formes: une phase cubique de type zinc-blende (phase γ) et une phase hexagonale de type würtzite (phase β) dont nous ferons abstraction pour simplifier le problème. Au-dessus de 147°C , les ions I^- forment une structure cubique centrée tandis que les ions Ag^+ sont relativement délocalisés. Cette dernière phase nommée α est particulièrement intéressante car elle présente une forte conductivité (de l'ordre de $1 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) liée à la mobilité des ions Ag^+ dans le réseau.

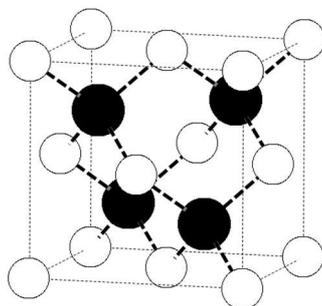


Figure 5: structure de γAgI : les ions Ag^+ (en blanc) forment un réseau cubique à faces centrées, les ions I^- (en noir) occupent un site tétraédrique sur deux.

Q38. Calculer la distance Ag-I dans la phase γ . Conclure quant au caractère ionique ou covalent de la liaison Ag-I dans cette structure.

Q39. Vérifier la validité du modèle ionique pour la phase α .

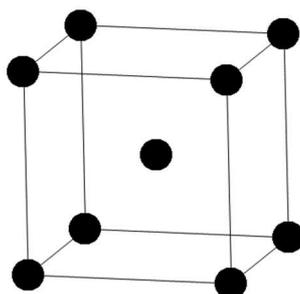


Figure 6: structure de αAgI où seuls les ions I^- sont représentés, les ions Ag^+ étant délocalisés.

Q40. Reproduire et compléter la structure de la phase α (figure 6) de sorte à faire apparaître un site tétraédrique interstitiel. Evaluer la distance moyenne Ag-I dans la phase α en supposant que les ions Ag^+ occupent le plus souvent des sites tétraédriques interstitiels. Ce résultat permet-il de comprendre la forte mobilité des ions Ag^+ dans le réseau ? Justifier.

De nombreuses recherches ont cherché à stabiliser la phase α de AgI à la température ambiante. Nous allons voir différentes stratégies.

Une première possibilité consiste à augmenter la pression.

Q41. Calculer les volumes molaires $V_{m,\gamma}$ et $V_{m,\alpha}$ des phases γ et α .

Q42. En écrivant l'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre et en considérant un déplacement élémentaire sur la courbe d'équilibre entre les deux phases considérées, montrer que la condition d'équilibre (à une pression P et une température T) entre les deux phases peut s'écrire, avec S_m entropie molaire des phases correspondantes:

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

Q43. A l'équilibre, quelle est la relation entre la différence des entropies molaires de chaque phase et l'enthalpie de la transformation de la phase γ en phase α ?

A pression atmosphérique et à $\theta = 147^\circ\text{C}$, la transformation de phase γ en phase α absorbe une quantité de chaleur Q de 6,7 kJ/mol.

Q44. A l'aide des relations des questions précédentes, évaluer la pression à partir de laquelle la phase α est stable à température ambiante. On expliquera la démarche et les approximations éventuelles.

Une deuxième possibilité est de synthétiser à chaud des petits cristaux de phase α dans des matrices de type verre puis de refroidir.

Q45. Expliquer succinctement pourquoi la recristallisation de la phase α en phase plus stable est inhibée par cette méthode.

Une troisième possibilité est de limiter les dimensions des cristaux à l'échelle nanométrique. On admet que le coût énergétique pour créer une surface A (en m^2) peut s'écrire $E_{\text{surf}} = \sigma A$, avec σ tension de surface (en $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$) qu'on supposera constante pour une phase donnée. On assimilera les cristaux à des sphères ayant une tension de surface uniforme.

Q46. Donner l'expression du coût énergétique E_{surf} lors de la formation d'une particule sphérique de rayon r .

Q47. En admettant que ce terme d'énergie surfacique constitue un terme supplémentaire dans l'expression des enthalpies libres de formation, montrer que l'enthalpie libre standard de formation d'iodure d'argent d'une phase ϕ donnée sous la forme d'une population de cristaux sphériques de rayon r peut s'écrire (à une température T):

$$\Delta_{f,\phi}^0 G_r(T) = \Delta_{f,\phi}^0 G_\infty(T) + \frac{3\sigma_\phi V_{m,\phi}}{r_\phi}$$

avec V_m volume molaire de la phase considérée, le symbole ∞ faisant référence au cristal supposé infini et donc aux grandeurs thermodynamiques des tables habituelles.

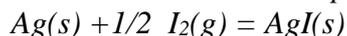
On considère le changement de phase d'une population de nanocristaux identiques, chaque nanocristal conservant sa quantité de matière.

Q48. Exprimer à une température T la différence d'enthalpie libre entre un système constitué de nanocristaux de phase α et un système de nanocristaux de phase γ en fonction des grandeurs thermodynamiques $\Delta_{f,\varphi}^0 G_{\infty}(T)$ pour le cristal infini et des tensions de surface, volumes molaires et rayons respectifs (qu'on notera avec l'indice de la phase correspondante). En écrivant que les volumes molaires des phases α et γ sont reliés par l'expression:

$V_{m,\gamma} = V_{m,\alpha}(1 + \varepsilon)$, donner alors la condition reliant ε et les tensions de surface pour que le changement de phase soit déplacé vers les basses températures avec des nanocristaux.

Enfin, une possibilité de compromis est offerte par certaines solutions solides qui permettent, au prix d'une baisse de conductivité ionique par rapport à α -AgI pur, de conserver la structure de type α à température ambiante.

Par exemple Ag_3SI ayant une très bonne conductivité ionique et une très faible conductivité électronique peut être utilisé comme électrolyte solide. Nous considérons ici la pile $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{SI}/\text{I}_2$. L'équation bilan s'écrit:



Le schéma ci-après montre le premier prototype de cette pile d'après T. Takahashi et O. Yamamoto, *Electrochimica Acta*, 1966, Vol.11, pp 779-789. On rappelle que l'iode solide se sublime, il est dans le dispositif en équilibre avec sa vapeur.

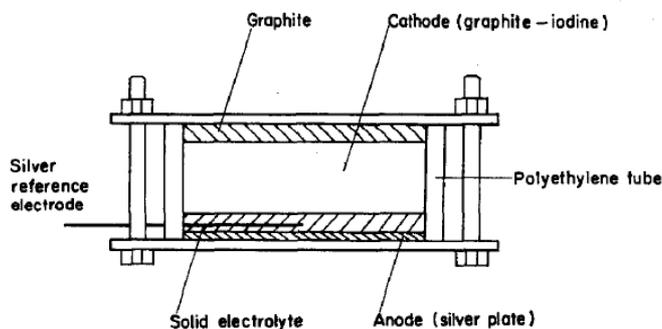


Figure 7: prototype de la pile $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{SI}/\text{I}_2$.

Q49. Proposer un schéma de cette pile en fonctionnement, on indiquera les demi-équations aux électrodes et les mouvements de charges.

Q50. Calculer la tension à vide de la pile à 25°C .

Q51. Comment peut-on expérimentalement vérifier de façon simple que la conductivité électronique de Ag_3SI est très faible par rapport à sa conductivité ionique ?

Les auteurs tracent la figure suivante:

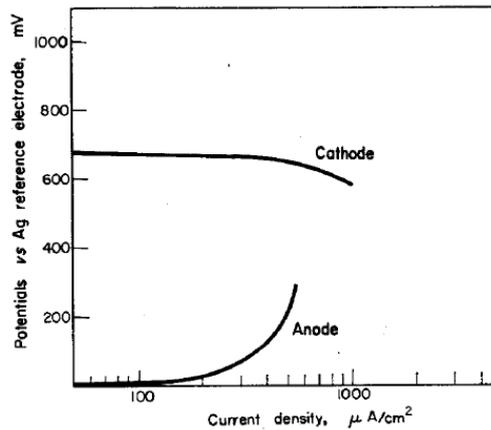


Figure 8

Q52. Quel est le phénomène mesuré ? Proposer une interprétation pour la différence de comportement entre la cathode et l'anode.

Lors de la décharge de la pile, les auteurs s'attendent à une chute rapide de la tension due à l'apparition et à l'augmentation linéaire avec le temps (à densité de courant fixée) d'une résistance à la cathode.

Q53. Proposez une explication à cette prévision des auteurs.

Fin de l'énoncé

Données :

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$

Constante de Faraday : $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Numéros atomiques : $Z(\text{Ag}) = 47$, $Z(\text{I}) = 53$

Masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: Ag: 108; I: 127

Masses volumiques: $\gamma\text{-AgI}$: $5710 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

paramètre de maille de $\alpha\text{-AgI}$: $a = 504 \text{ pm}$

rayons ionique et covalent: $r(\text{Ag}^+) = 100 \text{ pm}$; $r(\text{Ag}) = 145 \text{ pm}$

$r(\text{I}) = 216 \text{ pm}$; $r(\text{I}) = 139 \text{ pm}$

Produit ionique de l'eau à 298 K: $K_e = 10^{-14}$

Produits de solubilité: $\text{p}K_s(\text{AgI}) = 16,1$; $\text{p}K_s(\text{AgBr}) = 12,3$; $\text{p}K_s(\text{AgIO}_3) = 7,5$

Données thermodynamiques dans l'état standard à 298K:

composé	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\gamma\text{-AgI(s)}$	-61,8	-66,2	115
$\text{I}_2(\text{s})$	0	0	116
$\text{I}_2(\text{g})$	62	19	261
Ag(s)	0	0	42

Potentiels standard par rapport à l'électrode standard à hydrogène, à 25°C et pH = 0, en Volt:

$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}_2\text{O}_3/\text{AgO}) = 1,57 \text{ V}$; $E^\circ(\text{AgO}/\text{Ag}_2\text{O}) = 1,40 \text{ V}$;

$E^\circ(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}) = 1,17 \text{ V}$; $E^\circ(\text{AgO}/\text{Ag}^+) = 1,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}) = 0,62 \text{ V}$