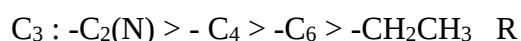
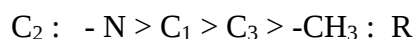
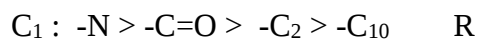
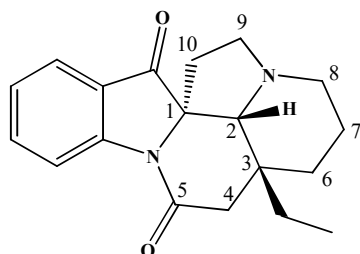


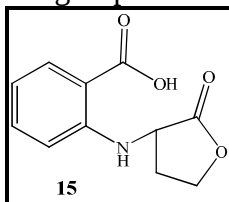
Exercice 1 : Synthèse de la melokhanine E

1. Les centres stéréogènes sont les atomes de carbone asymétriques C_1, C_2, C_3



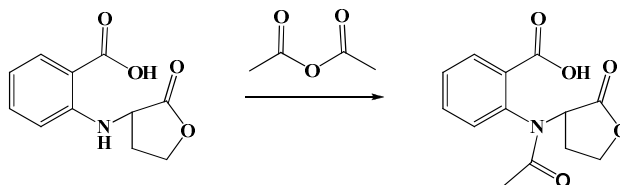
2. La formation de 15 consiste en une S_N2 et nécessite donc d'utiliser le groupe amino comme nucléophile .
Or $pK_a (RNH_3^+ / RNH_2) \approx 10$, aussi la forme basique est prépondérante si $pH > 10$.
Ainsi a base permet d'éviter la protonation de l'azote et de conserver sa nucléophilie .

3. La réaction de substitution nucléophile entre le groupe amino et le dérivé bromé conduit à



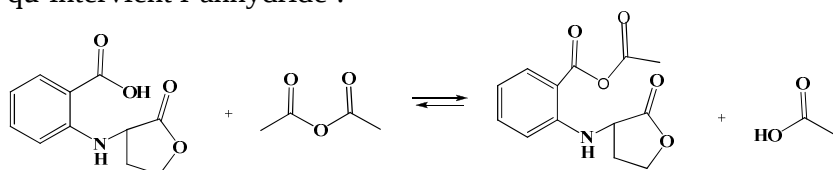
Remarque : si le milieu est suffisamment basique pour conserver $-NH_2$, l'acide carboxylique est présent sous la forme d'ion carboxylate $R'COO^-$, d'où la nécessité de l'étape de neutralisation pour regénérer le groupe $R'COOH$.

4. L'anhydride acétique permet de former l'amide :

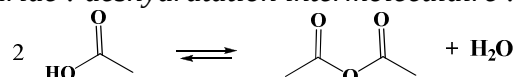


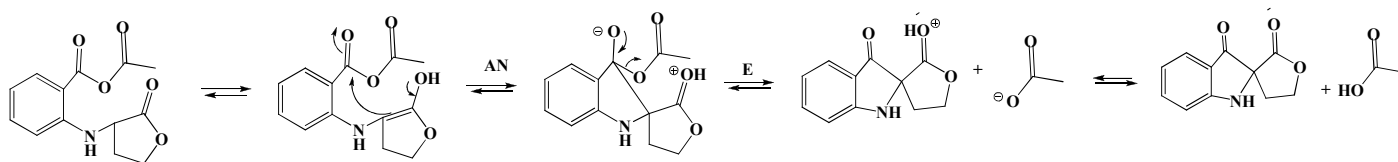
D'autre part la comparaison des formules montre qu'il faut créer une liaison C-C entre le carbone fonctionnel de l'acide carboxylique et le carbone en α de $C=O$; ce dernier est un site nucléophile potentiel suite à l'équilibre cétone-énolique .

Il faut donc utiliser le carbone l'acide comme site électrophileet HO^- devrait être un groupe partant ...peu probable : on doit envisager de le transformer en meilleur groupe partant , c'est à ce niveau qu'intervient l'anhydride :

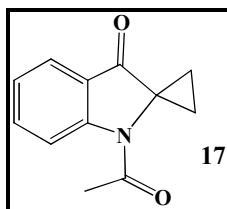


Méthode d'obtention d'un anhydride : déshydratation intermoléculaire :

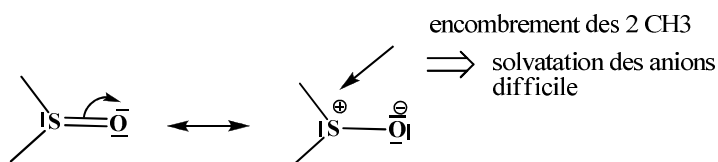




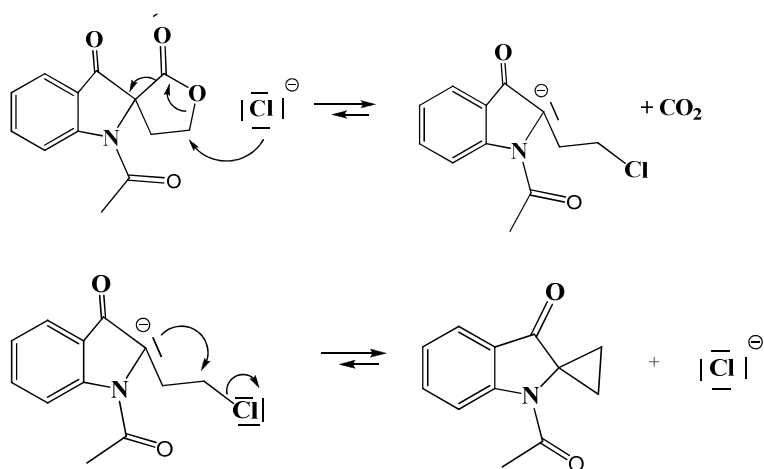
5. En se basant sur la structure finale du composé 11, la formule du composé 17 est la suivante :



6. Le DMSO est un solvant classique des S_N parce qu'il solvate bien les cations et mal ou pas les anions : ainsi la nucléophilie des anions est augmentée .

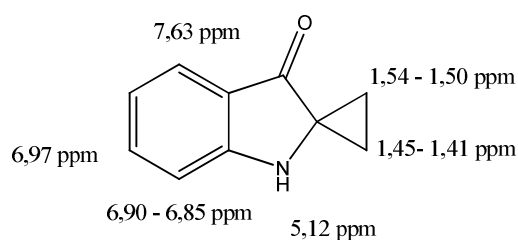


Dans la transformation considérée, c'est l'ion chlorure qui voit sa nucléophilie augmentée. On envisage une addition nucléophile de cet ion sur le composé 16 :



7. Le composé 11 résulte de l'**hydrolyse** de la fonction amide, elle est réalisée ici en milieu basique . Mécanisme classique : A_N / E

8 . Attribution des signaux RMN¹H



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

B.1. En appliquant la règle de Kleschkowski , Cu : $[_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^9$.

La configuration électronique dans l'état fondamental s'écrit en réalité : $[_{18}\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$.

Le remplissage total de la sous couche 3d est un facteur de stabilisation .

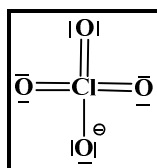
B.2. Les configurations électroniques des cations métalliques se déduisent de celle de l'atome en enlevant autant d'électrons que nécessaire à partir des sous couches remplies de plus grand nombre quantique principal . Soit



B.3. L'existence de plusieurs isotopes dans des proportions non négligeables est à l'origine d'une valeur non entière .

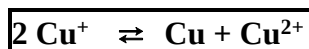
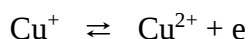
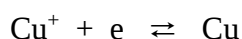
B.4. A l'ion perchlorate sont associés $7 + 4 \times 6 + 1 = 32$ électrons de valence , soit 16 doublets à répartir de façon à respecter au mieux les règles de stabilité , et en particulier la règle de l'octet pour l'oxygène , élément de la deuxième période .

La recherche de la minimisation de charges conduit à utiliser l'hypervalence du chlore :



B5. L'acide perchlorique est un acide fort , il fixe le pH de la solution à $\text{pH} = -\log (C/C^\circ) = 0$

Par ailleurs Cu^+ est une espèce amphotère redox et à $\text{pH}=0$, la prévision de réaction peut se faire à partir des E° : $E^\circ (\text{Cu}^+ / \text{Cu}) = 0,52 \text{ V} > E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+) = 0,17 \text{ V}$ donc l'ion Cu^+ n'est pas stable . Il se produit dans la solution la réaction redox



Il s'agit d'une réaction de **dismutation** .

B6 . En se référant à la courbe intensité potentiel , on observe une forte variation d'intensité autour de $E = 0,31 \text{ V}$ (potentiel d'équilibre pour lequel $i = 0$) . il s'agit de la caractéristique des **systèmes rapides .**

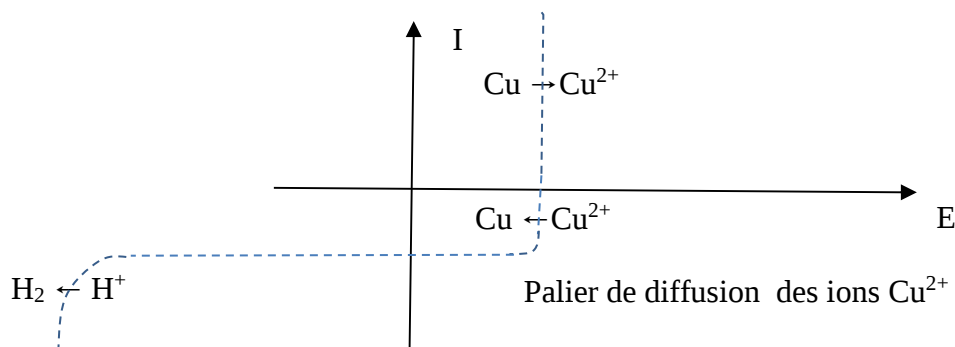
B7. On distingue 3 parties dans la courbe intensité -potentiel du système électrochimique considéré :

$I > 0$, branche anodique associé à une oxydation

$I < 0$, branche cathodique associée à une réduction

Un palier horizontal est un palier de diffusion : le phénomène limitant est alors le transport de l'espèce électroactive par diffusion .

L'observation de vague indique que plusieurs réactions électrochimiques peuvent se produire à la surface de l'électrode



B8. On lit sur le graphe le potentiel d'équilibre de l'électrode de cuivre : $E = 0,31 \text{ V}$

Or $E = E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + 0,06 \log ([\text{Cu}^{2+}] / C^\circ)$

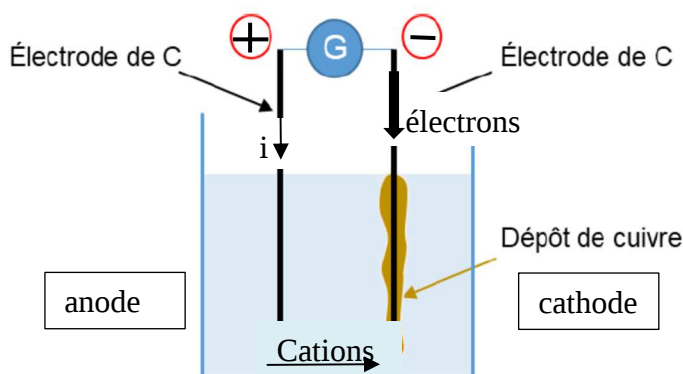
On donne $E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-1} \text{ molL}^{-1}$$

B9. A l'anode l'espèce électroactive est le cuivre qui constitue aussi le conducteur électronique : aucun transport de matière électroactive est donc à envisager, ce transport et principalement le transport par diffusion ne peut pas être par conséquent le phénomène limitant pour l'absence de palier de diffusion.

B10. Le dépôt de cuivre ne peut provenir que de la réduction des ions du Cu (II) : ceci permet d'identifier la cathode et le sens de circulation des électrons ; tout le reste s'en déduit.

Ne pas oublier le déplacement des ions à l'intérieur de la cellule.



B11. A partir des données fournies $\Delta_r G^\circ = \sum \bar{\nu}_i \Delta_f G_i^\circ$

A 25°C , $\text{Cu}_{(s)}$ et $\text{Cl}_{2(g)}$ sont les corps simples dans leur état standard permettant de définir l'état standard de référence des éléments Cu, Cl : $\Delta_f G_i^\circ(\text{Cu}) = 0$ et $\Delta_f G_i^\circ(\text{Cl}_2) = 0$

$$\Delta_r G^\circ = -\Delta_f G^\circ(\text{CuCl}^+) - \Delta_f G^\circ(\text{Cl}^-) = +201,0 \text{ kJmol}^{-1}$$

La constante d'équilibre vérifie par définition $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$

La condition d'évolution d'un système chimique s'écrit $\Delta_r G d\xi < 0$; en d'autres termes la réaction est thermodynamiquement favorisée dans le sens direct (d $\xi > 0$) si $\Delta_r G < 0$

et $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$.

En première approximation on considère $\Delta_r G^\circ$ (ce qui revient à utiliser la valeur de K° ...) :
 $\Delta_r G^\circ > 0$: la réaction n'est pas thermodynamiquement favorisée dans le sens direct

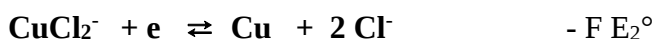
Commentaire : ceci explique qu'il faille recourir à une électrolyse !

B12. La réaction considérée est une réaction redox , alors $\Delta_r G^\circ$ peut s'exprimer en fonction des potentiels standard des 2 couples redox

$$\Delta_r G^\circ = -2 F [E^\circ (\text{CuCl}^+ / \text{Cu}) - E^\circ (\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-)]$$

A.N. $E^\circ (\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ fourni d'où $E^\circ (\text{CuCl}^+ / \text{Cu}) = 0,32 \text{ V}$

Remarque : a partir des potentiels standard fournis :

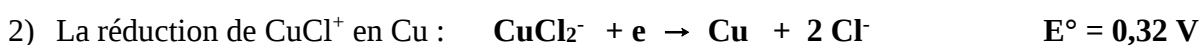
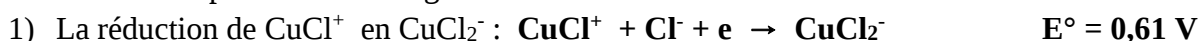


Soit $E^\circ (\text{CuCl}^+ / \text{Cu}) = 0,5 (E_1^\circ + E_2^\circ) = 0,5 (0,61 + 0,24) = 0,42 \text{ V}$

On observe un écart entre les deux valeurs : on peut interpréter par les conditions différentes . Pour les valeurs tabulées , la force ionique de la solution est fixée à 0 doit différer de celle des conditions réelles , ce qui affecte les valeurs des activités des espèces et donc la valeur des potentiels que l'on peut mesurer. Dans l'esprit de l'énoncé , la méthode à privilégier est la première .

B13. En milieu acide perchlorique , le cuivre au degré d'oxydation + I n'est pas stable : on ne peut envisager que la réduction de Cu^{2+} en Cu : 1 seule vague .

En milieu acide chlorhydrique , le cuivre au degré d'oxydation + I est stabilisé par complexation sous la forme CuCl_2^- . On peut alors envisager



Ainsi on prévoit bien deux vagues .

B14. La courbe intensité potentiel fournie est la courbe globale : si pour un potentiel plusieurs réactions électrochimiques peuvent se produire à la surface d'une électrode $i = \sum i_k$

A la cathode , on observe une réduction associée conventionnellement à $i < 0$

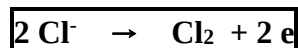
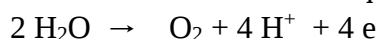
Ainsi , pour un potentiel imposé de $- 0,3 \text{ V}$, l'intensité se trouve sur le deuxième palier ; on en déduit qu'à la cathode se produisent les deux réductions précédentes :

- La réduction de CuCl^+ en CuCl_2^- : $\text{CuCl}^+ + \text{Cl}^- + e \rightarrow \text{CuCl}_2^-$ avec une vitesse proportionnelle à l'intensité du premier palier i_1

- La réduction de CuCl_2^- en Cu : $\text{CuCl}_2^- + e \rightarrow \text{Cu} + 2 \text{Cl}^-$ avec une vitesse proportionnelle à $i - i_1$.

B15. A l'anode , on observe une oxydation . Dans la solution électrolytique , les réducteurs présents sont l'eau et les ions chlorure (on néglige le dioxygène dissous)

Les réductions électrochimiques envisageables sont alors



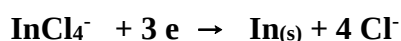
Compte tenu du bilan donné pour la réaction de fonctionnement, on ne retient que l'oxydation des ions chlorure (la non observation de l'eau peut être interprétée par une importante surtension)

B16. L'ajout d'acide chlorhydrique permet d'abord d'acidifier la solution : on évite ainsi la précipitation des hydroxydes métalliques.

D'autre part, la concentration de la solution d'acide chlorhydrique est relativement élevée ; elle peut intervenir en tant qu'électrolyte support (elle assure la conduction ionique) .

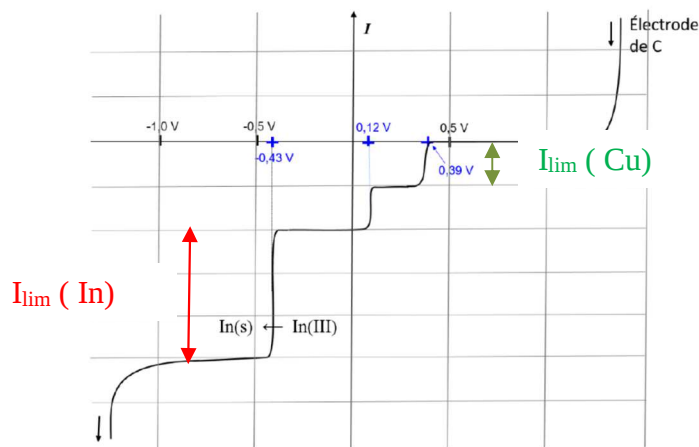
Remarque : la présence des ions chlorure qui complexent les cations métalliques, a pour effet de diminuer leur pouvoir oxydant, c'est-à-dire de diminuer le potentiel standard ... ceci est un inconvénient : il faudrait imposer une tension d'électrolyse plus grande ...

B17. En plus des réductions décrites pour le cuivre ($\text{CuCl}^+ \rightarrow \text{CuCl}_2^-$ et $\text{CuCl}_2^- \rightarrow \text{Cu}$) on observe la formation d'indium selon



B18. L'intensité correspondant à un palier de diffusion est proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive et du nombre d'électrons échangés et de la surface immergée de l'électrode . Conformément aux indications fournies, on considère que la constante de proportionnalité est la même pour tous les ions

$$\text{D'où } \frac{i_{\text{lim}}(\text{In})}{i_{\text{lim}}(\text{Cu})} = \frac{3[\text{In(III)}]}{1 * [\text{Cu(II)}]}$$



Ne pas oublier que la courbe représentée est la courbe globale :

$$i = \sum i_k$$

$$i_{\text{lim}}(\text{In}) = i - i_{\text{lim}}(\text{CuCl}^+) - i_{\text{lim}}(\text{CuCl}_2^-)$$

$$\frac{3[\text{In(III)}]}{1 * [\text{Cu(II)}]} = \frac{3}{1}$$

$$[\text{In(III)}] = [\text{Cu(II)}] = 10^{-1} \text{ molL}^{-1}$$

B19. On observe sur la courbe intensité potentiel que l'indium (III) ne peut se réduire qu'à partir de -0,43 V .

Lorsque le potentiel de la cathode est fixé à -0,3 V, on observe alors uniquement la réduction des ions du cuivre et lorsque la totalité du cuivre est déposée, on n'observe pas d'autre réduction, ce qui se traduit par une intensité nulle .

B20. Le rendement faradique représenté la fraction du courant utilisée pour réduire les ions du cuivre, il peut s'exprimer selon :

$$\rho_f = \frac{I_{\text{Cu}}}{I} \text{ ou } \rho_f = \frac{\text{Masse de Cu déposée}}{\text{masse maximale de Cu qui peut se déposer}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{max}}}$$

La masse maximale $m_{\max}$ se déduit de la quantité de charge totale qui traverse le circuit, si l'obtention du cuivre est modélisée globalement par la réaction $\text{CuCl}^+ + n e \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}^-$, on obtient :

$$m_{\max} = M_{\text{Cu}} \frac{Q}{nF}$$

D'où $\rho_f = \frac{nF}{Q} \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}}$

B21. Le rendement électrochimique en indium s'exprime selon

$$\rho_{\text{In}} = 100 \frac{\text{masse de In formée}}{\text{masse maximale de In que l'on pourrait obtenir}} = 100 \frac{m_{\text{In}}}{m_{\max}}$$

La masse maximale se déduit ici de la quantité introduite d'ions In (III) : $m_{\max} = M_{\text{In}} n_0$

Soit $n_0 = 0,1 \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et $m_{\max} = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 114,8 = 0,57 \text{ g}$

$$\rho_{\text{In}} = 100 \cdot 0,46 / 0,57$$

$$\rho_{\text{In}} = 81 \%$$

L'indium se dépose à la surface de l'électrode de carbone et lorsque la surface immergée est totalement recouverte, l'électrode devient isolante : la production électrochimique d'indium est stoppée. la totalité des ions In ne peut pas être réduite, d'où le rendement inférieur à 100 %.

B22. A titre de rappels,

-l'intensité correspondant à un palier de diffusion est proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive

-le potentiel d'équilibre d'un couple – pour lequel on a $i = 0$ – est le potentiel redox donné par la relation de Nernst ; il dépend donc des concentrations des espèces électroactives lorsqu'elles sont solubles.

Exemple : $E(\text{CuCl}^+ / \text{CuCl}_2^-) = E^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{CuCl}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{CuCl}_2^-]} \right)$

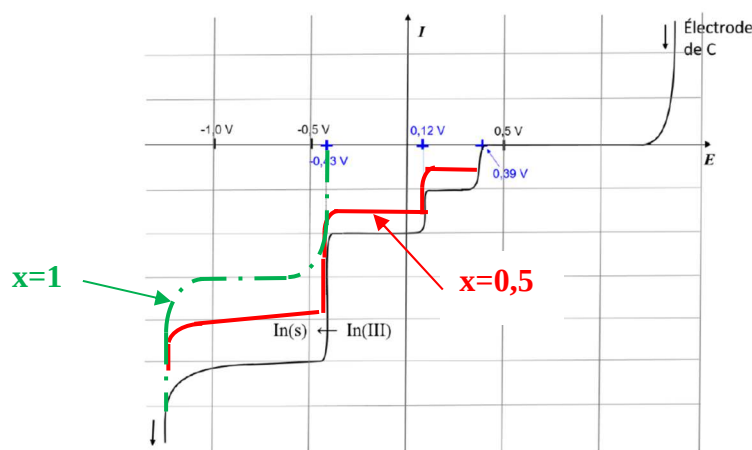
Le tracé des courbes demandé nécessite donc de s'interroger sur la composition de la solution électrolytique.

On note C_0 la concentration en ions Cu (II) de la solution électrolytique de départ

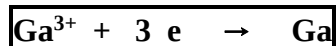
Pour $x = 0$, on a $[\text{Cu(II)}] = C_0$, l'intensité du premier palier est proportionnelle à C_0

Pour $x = 0,5$, on a $[\text{Cu(II)}] = C_0 / 2$: on conserve la même allure de courbe mais avec une hauteur de palier divisée par 2 par rapport à celle de $x = 0$

Pour $x = 1$: la solution électrolytique ne contient plus de cuivre, on retrouve alors la courbe associée seulement à l'indium.



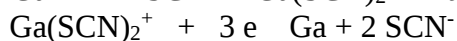
B23. En l'absence de thiocyanate



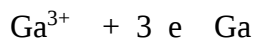
En présence de thiocyanate



Soit



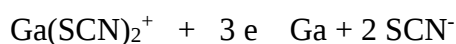
B24. On décompose la demi réaction électronique en fonction des données thermodynamiques fournies :



$$- 3 \text{ FE}^\circ_1$$



$$- \text{RT Ln} (1 / \beta_2) = + \text{RT Ln} (\beta_2)$$



$$- 3 \text{ FE}^\circ_2$$

$$\text{D'où } - 3 \text{ FE}^\circ_2 = - 3 \text{ FE}^\circ_1 + \text{RT Ln} (\beta_2) \quad \text{ou à } 25^\circ \text{C}$$

$$\boxed{\text{E}_2^\circ = \text{E}_1^\circ - 0,02 \log (\beta_2) = - 0,66 \text{ V}}$$

B25 . Par lecture de la courbe de la figure 11 , la réduction des ions Ga (III) ne peut se produire que si on impose un potentiel inférieur à $- 0,73 \text{ V}$.

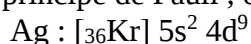
B26. La tension minimale à imposer pour réaliser l'électrolyse s'exprime selon $U_{\min} = E_{\text{anode}} - E_{\text{cathode}}$

En présence d'ion thiocyanate le potentiel à imposer à la cathode est plus grand ($- 0,73 \text{ V}$) que sans ($-1,0 \text{ V}$) ; par conséquent la **tension minimale sera plus faible** en présence d'ions thiocyanate .

Deuxième partie (extrait MPonts , PC , 2018)

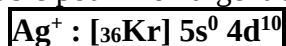
L'iodure d'argent

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 $\text{Ag}^+ : [\text{Kr}] 5s^1 4d^9$

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 :

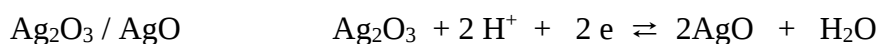


Cette configuration ne présentant que des **sous couches entièrement remplies** est effectivement stable .

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 .

En ce point on a $E(\text{AgO} / \text{Ag}^+) = E(\text{Ag}_2\text{O}_3 / \text{AgO})$

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

$$0,06 \text{ pH}_A = E^\circ(AgO/Ag^+) - E^\circ(Ag_2O_3/AgO) - 0,06 \log \left(\frac{[Ag^+]}{C^\circ} \right)$$

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 $E^\circ(Ag^+/Ag) + 0,06 \log \left(\frac{[Ag^+]}{C^\circ} \right)$

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'affection 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	-I	+V	+V
domaine	3	4	5	3	1

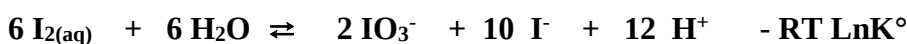
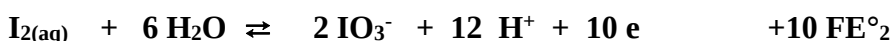
24... la justification d'une structure de Lewis passe par la détermination du nombre total d'électrons de valence et du nombre de doublets électroniques.

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	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{I}=\text{O} \\ \\ \text{O}^- \end{array}$	$\text{I} \text{---} \overset{\ominus}{\text{I}} \text{---} \text{I}$

25. Conformément au diagramme E-pH, en solution aqueuse le diiode peut se dismuter en I^- et IO_3^- .

L'équation bilan de cette réaction se déduit des 2 demi équations redox :



La constante d'équilibre K° vérifie $-RT \ln K^\circ = -10 FE_1^\circ + 10 FE_2^\circ$

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

La valeur de E_1° est donnée dans l'énoncé mais pas celle de E° ($\text{IO}_3^- / \text{I}_2$) ...il faut la déterminer à partir du diagramme E-pH.

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

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

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

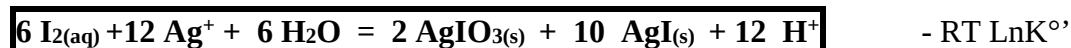
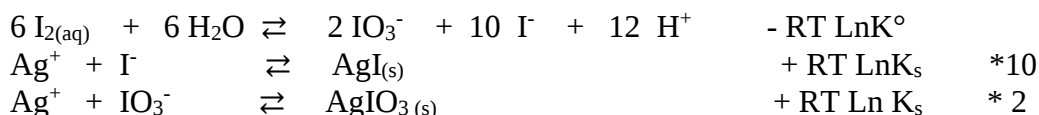
On lit sur le diagramme l'ordonnée à l'origine : 1,15 V, on en déduit **$E_2^\circ(\text{IO}_3^- / \text{I}^-) = 1,16 \text{ V}$**

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 IO_3^- 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 $K^{\circ'} = \frac{K^\circ}{(K_s(\text{AgI}))^{10}(K_s(\text{AgIO}_3))^2}$ **$K^{\circ'} = 10^{86}$** : 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

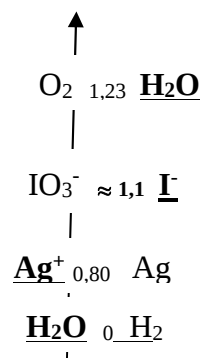
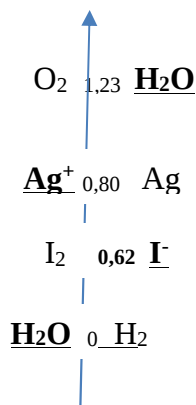
Oxydant : Ag^+ , H_2O

Réducteur : I^- , H_2O

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 $x < a$ $[\text{I}^-] = [\text{I}^-] = \frac{C_{\text{I}} V_{\text{dosé}} - C_{\text{Ag}} V_{\text{versé}}}{V_{\text{dosé}} + V_{\text{versé}}} \approx \frac{C_{\text{I}} V_{\text{dosé}} - C_{\text{Ag}} V_{\text{versé}}}{V_{\text{dosé}}} = a - x$

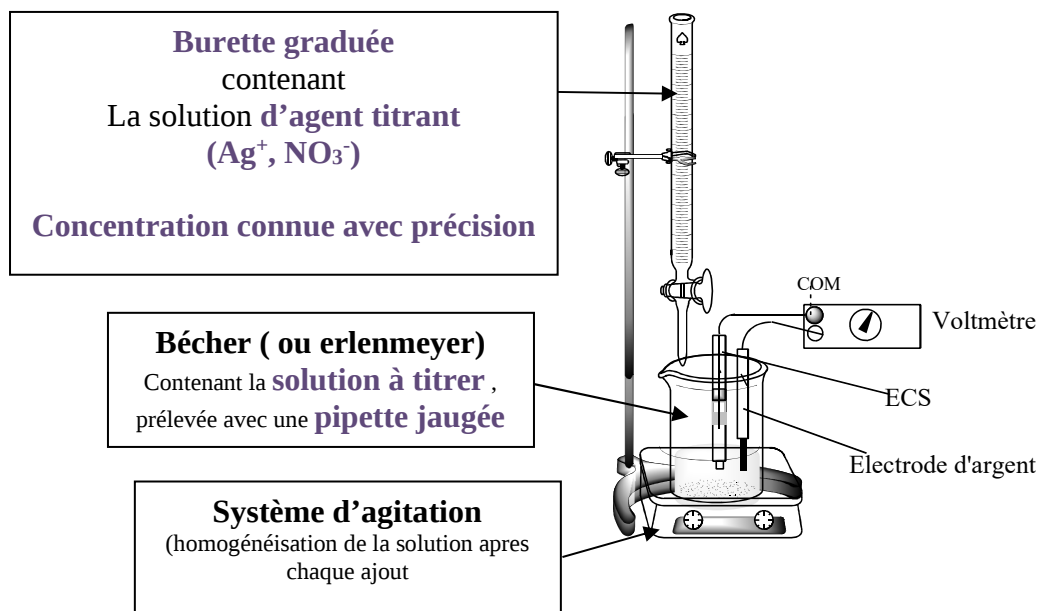
Dans les 3 cas considérés , la seule réaction envisageable est la réaction inverse du dosage , elle est très peu déplacée aussi le bilan ci-dessus s'identifie au bilan à l'équilibre et par ailleurs le précipité étant présent tout le long du dosage , on peut écrire $[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = K_s$.

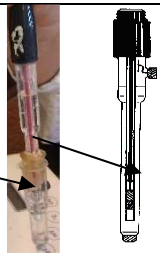
On en déduit :

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

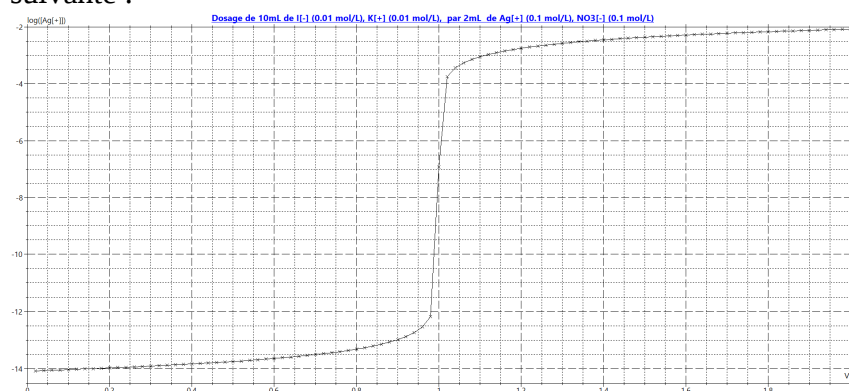
Q28. L'énoncé suggère un dosage suivi par potentiométrie dont le principe est de mesurer la ddp entre une électrode de mesure (ou électrode indicatrice) et une électrode de référence . L'électrode indicatrice est choisie de façon à ce que son potentiel soit significatif de l'évolution de la solution 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
	Allonge de protection remplie de (K^+ NO_3^-) 

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



échantillon dosé :
10 mL , I^- : 0.01 mol/L^{-1}
 Ag^+ 0.1 mol/L^{-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** .

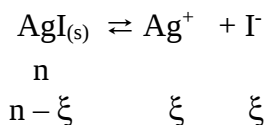
La relation à l'équivalence s'écrit $n(\text{Ag}^+)_{0 \rightarrow V_e} = n(\text{I}^-)_0$ soit $C_{\text{Ag}}V_e = C_{\text{I}}V_{\text{dosé}}$

Q30. L'expression du potentiel de l'électrode d'argent est donnée par la relation de Nernst . A 25°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 :

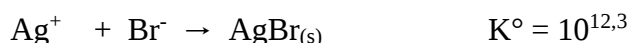


A l'équilibre , on a donc $[\text{Ag}^+] = \xi / V = [\text{I}^-]$ et $[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = K_s$ soit **$[\text{Ag}^+] = c = \sqrt{K_s}$**

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

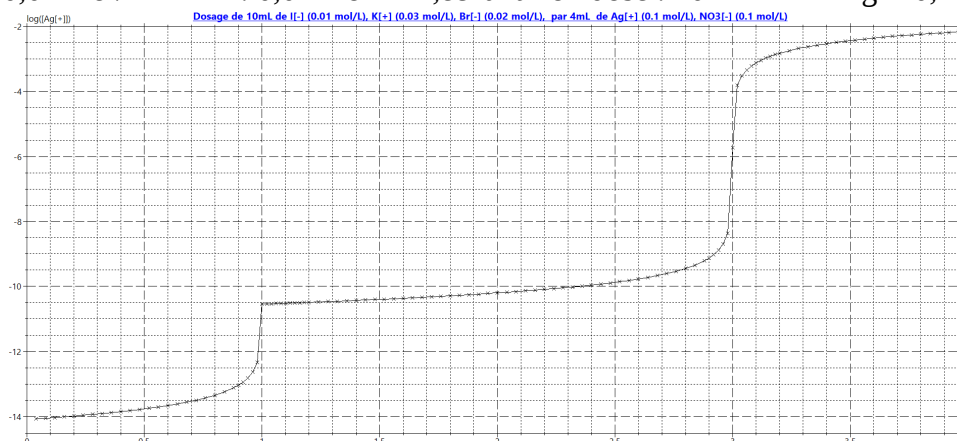


.....en supposant que les conditions de précipitation sont bien vérifiées !

Les deux réactions **avant la même 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 : $\text{I}^- : 0,01 \text{ mol/L}$ $\text{Br}^- : 0,02 \text{ mol/L}$, échantillon dosé : 10 mL $\text{Ag}^+ 0,1 \text{ mol/L}$



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

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

$a = 650 \text{ pm}$ 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 $d_{\text{Ad-I}}$ est plus compatible avec une liaison covalente

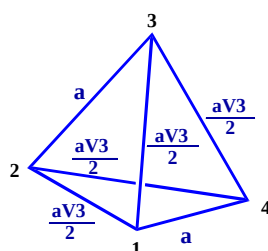
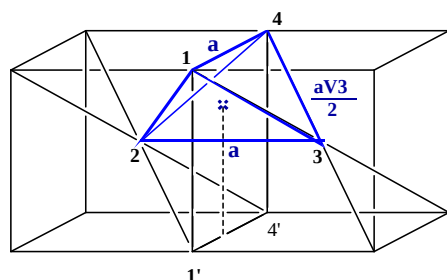
Q33. Dans le cadre du modèle ionique, *il y a contact anion-cation et non contact entre anions*.

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

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

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 :

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

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 ...

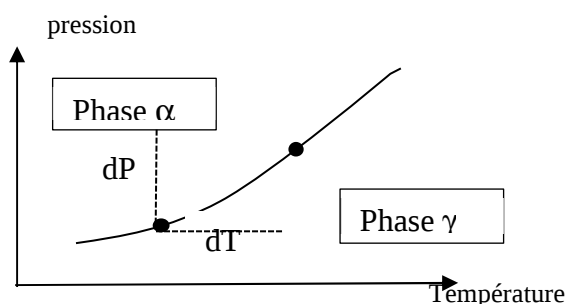
Q35. Le volume molaire V_m est le volume occupé par une mole, il se déduit de la masse volumique par la relation $\mu = \frac{M}{V_m}$

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 : $M(\text{AgI}) = 235 \text{ g mol}^{-1}$ **$V_{m\gamma} = 41 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 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

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

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

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

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 :

La condition d'équilibre s'écrit $H_{m\alpha} - TS_{m\alpha} = H_{m\gamma} - TS_{m\gamma}$ 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

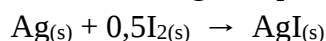
$$\Delta H = 1^* \Delta_r H = Q$$

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

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 $S = 4\pi r^2$: **$E_{\text{surf}} = 4\pi \sigma r^2$**

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



Pour cette réaction, conformément aux indications de l'énoncé $\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(T)$ 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.

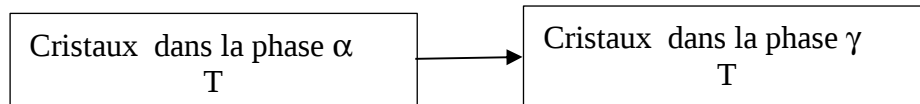
Le terme qu'il faut ajouter est celui traduisant la transformation d'une mole de solide AgI en particule sphérique de rayon r , c'est-à-dire le terme de coût énergétique rapporté à une mole.

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

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

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

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

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 :

$$\Delta_{f\gamma} G^{\circ}(T) + 3 \frac{\sigma_{\gamma} V_{m\gamma}}{r_{\gamma}} - \Delta_{f\alpha} G^{\circ}(T) - 3 \frac{\sigma_{\alpha} V_{m\alpha}}{r_{\alpha}} > 0$$

$$\Delta_{f\gamma} G^{\circ}(T) + 3 \frac{\sigma_{\gamma} V_{m\alpha}(1+\varepsilon)}{r_{\gamma}} - \Delta_{f\alpha} G^{\circ}(T) - 3 \frac{\sigma_{\alpha} V_{m\alpha}}{r_{\alpha}} > 0$$

$$\Delta_{f\gamma} G^{\circ}(T) - \Delta_{f\alpha} G^{\circ}(T) > 3 \frac{\sigma_{\alpha} V_{m\alpha}(1+\varepsilon)}{r_{\alpha}} - 3 \frac{\sigma_{\alpha} V_{m\alpha}}{r_{\alpha}}$$

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 I_2 en AgI est une réduction

(cf do de I : 0 pour I_2 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 I_2 est bien solide dans le dispositif ...

Soit :

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

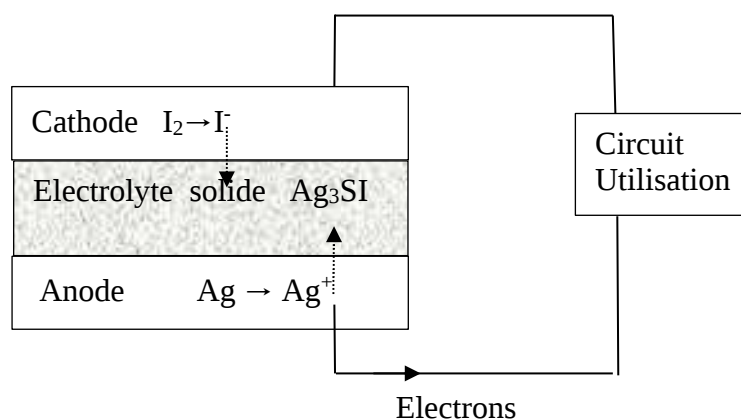
Puis, suite à la migration des ions Ag^+ et I^- , ils se rencontrent et se produit alors la réaction de précipitation : $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI}_{(s)}$

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

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

La considération de la sublimation du diiode 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 $2 \text{Ag}_{(s)} + \text{I}_{2(s)} \rightarrow 2 \text{AgI}_{(s)}$

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

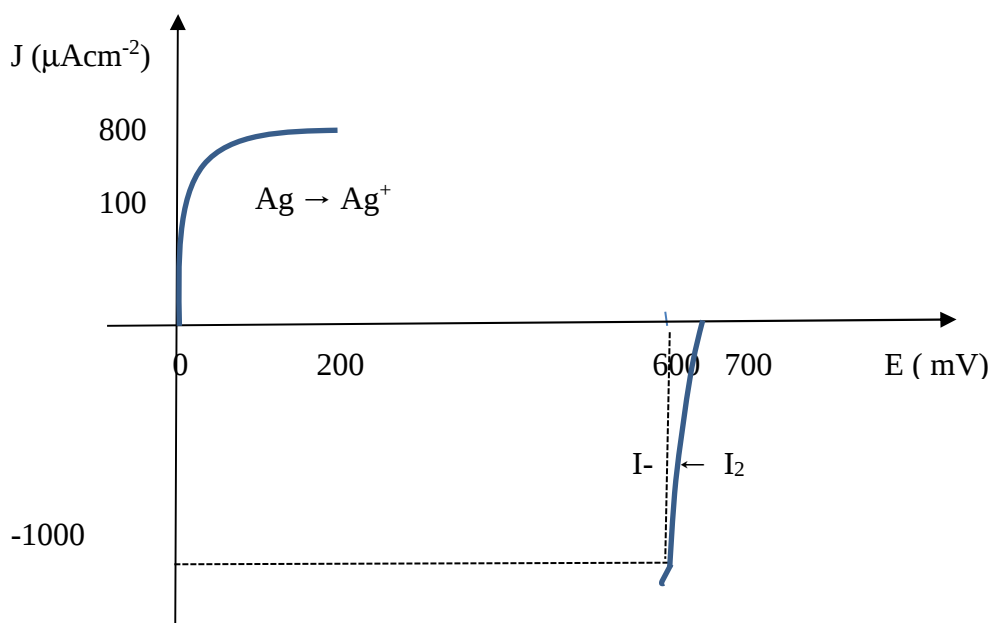
$$e = 0,70 \text{ V}$$

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.