DS n°1
SOLUTIONS AQUEUSES – CRISTALLOGRAPHIE

Problème n°1 : Dosage du glucose dans le Red Bull® (E3A PSI 2018)

Dans cette partie, on s'intéresse à un protocole permettant de déterminer la quantité de glucose dans une canette de Red Bull®. Cette méthode, dite en retour, consiste à faire réagir le glucose avec une solution aqueuse de diiode en excès (de concentration connue), puis à doser le diiode restant avec une solution de thiosulfate de sodium.

Document 1 : Composition d'une canette de 250 mL de Red Bull® :

Taurine : 1000 mg
Glucuronolactone : 600 mg
Caféine : 80 mg
Saccharose : 21,5 g
Glucose : 5,25 g
Inosite : 50 mg
Niacine : 20 mg
Vitamine B6 : 5 mg
Acide pantothénique : 5 mg
Vitamine B12 : 0,005 mg
Adjuvants et additifs :
acide citrique (E330) – arômes naturels et artificiels – colorants (caramel et riboflavine)

Données :

Potentiels standard à pH = 0 :
$E°(I_2/I^-) = 0,62$ V ; $E°(IO_3^-/I_2) = 1,19$ V ; $E°(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,09$ V

Masses molaires ($g \cdot mol^{-1}$) :
H : 1,0 ; C : 12,0 ; O : 16,0

L'iode en solution aqueuse

On analyse dans un premier temps le diagramme potentiel-pH de l'élément iode représenté sur la figure 1. On se limite dans cette étude aux espèces suivantes : diiode $I_{2(aq)}$, ions iodate $IO_3^-{}_{(aq)}$ et ions iodure $I^-{}_{(aq)}$. La concentration de chacune des espèces iodées est égale à $c_T = 0{,}10\ mol \cdot L^{-1}$ sur les frontières.

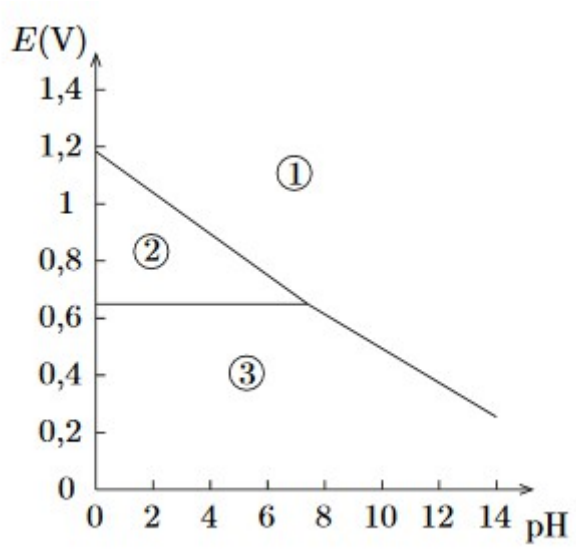


Figure 1 – Diagramme potentiel-pH de l'iode.

En notant T la température, on pourra utiliser l'approximation suivante dans les calculs :
RT/F ln x = 0,06 log x (en V)

1. Calculer le nombre d'oxydation de l'élément iode dans les trois espèces citées. En déduire l'espèce prédominante dans chacun des domaines (①, ②, ③) du diagramme.

2. En utilisant la relation de Nernst et la convention de tracé du diagramme, établir l'équation $E_{2-3} = f(pH)$ de la frontière séparant les domaines ② et ③.

3. De la même manière, établir l'équation $E_{1-2} = f(pH)$ de la frontière séparant les domaines ① et ②.

4. Déterminer par le calcul les coordonnées du point d'intersection des frontières, et vérifier les valeurs obtenues à l'aide du diagramme.

Principe du dosage

On détaille ci-dessous le protocole expérimental du dosage :

- Étape 1 : on introduit dans un erlenmeyer un volume V_1 = 20,0 mL d'une solution de diiode de concentration c_1 = 0,0500 mol·L^{-1}.
- Étape 2 : on ajoute dans l'erlenmeyer 5 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)}$ + $HO^-_{(aq)}$) à 2,5 mol·L^{-1}. La solution se décolore.
- Étape 3 : on ajoute au mélange précédent un volume V_0 = 2,00 mL de Red Bull® de concentration en glucose c_0 inconnue. On bouche l'erlenmeyer, on l'agite et on laisse agir 30 minutes à l'obscurité.
- Étape 4 : après cette attente, on ajoute dans l'erlenmeyer 10 mL d'acide chlorhydrique ($H^+_{(aq)}$ + $Cl^-_{(aq)}$) à 2 mol·L^{-1}. La coloration brune réapparaît.
- Étape 5 : on remplit une burette d'une solution de thiosulfate de sodium (2 $Na^+_{(aq)}$ + $S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$) de concentration c_2 = 0,100 mol·L^{-1} et on titre le contenu de l'erlenmeyer en présence d'empois d'amidon. On observe une décoloration complète de la solution pour un volume versé de thiosulfate de sodium noté V_2.

On indique que $I_{2(aq)}$ a une coloration brune en solution ; les ions $IO_3^-{}_{(aq)}$ et $I^-_{(aq)}$ sont incolores en solution.

5. À la lumière du diagramme E-pH de l'iode (voir figure 1), quelle réaction s'est produite lors de l'étape 2 ? Écrire l'équation de cette réaction.

6. Comment se nomme ce type de réaction ? En donner une définition précise.

7. Lors de l'étape 3, le glucose $C_6H_{12}O_{6(aq)}$ est oxydé en ions gluconate $C_6H_{11}O_7^-{}_{(aq)}$ par les ions iodate $IO_3^-{}_{(aq)}$ en milieu basique. Écrire les demi-équations d'oxydo-réduction des couples concernés, puis la réaction bilan qui se produit pendant cette étape.

8. À la lumière du diagramme E-pH, quelle réaction s'est produite au cours de l'étape 4 ? Écrire l'équation de cette réaction, puis nommer ce type de réaction.

9. Lors du dosage (étape 5), le diiode $I_{2(aq)}$ restant est réduit en ions iodure $I^-_{(aq)}$ par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$; il se forme au cours de cette réaction des ions tétrathionate $S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$. Écrire l'équation bilan du titrage.

10. En exploitant les potentiels standard des couples en présence, déterminer, littéralement puis numériquement, la constante d'équilibre K° de la réaction de titrage. Cette dernière peut-elle être considérée comme totale ?

Exploitation des résultats expérimentaux

Après avoir répété ce protocole trois fois, l'expérimentateur mesure un volume moyen V_2 = 15,4 mL. On cherche à en déduire la concentration en glucose c_0 dans le volume V_0 de Red Bull®.

11. Exprimer littéralement, en fonction de c_1 et V_1, la quantité de diiode n_1 initiale (étape 1).

12. Exprimer littéralement, en fonction de c_2 et V_2, la quantité de diiode n_2 présente dans l'erlenmeyer avant le titrage (étape 5).

13. Exprimer littéralement, en fonction de n_1 et n_2, la quantité d'ions iodate n_3 ayant réagi avec le glucose (étape 3). En supposant cette réaction totale, et en considérant que le glucose est le réactif limitant de cette réaction, en déduire la quantité de glucose n_0 ayant réagi.

14. En déduire enfin la concentration c_0 en fonction de c_1, V_1, c_2, V_2 et V_0. Calculer numériquement c_0.

15. Déduire de la question précédente la masse m de glucose présente dans une canette de Red Bull® de volume V = 250 mL. Confronter cette valeur expérimentale à celle donnée dans le document 1.

Problème n°2 : Pile silicium-air (G2E 2019)

Le silicium est le second élément le plus abondant de la croûte terrestre. À l'état naturel, on le trouve principalement sous la forme d'oxydes tels que la silice SiO_2 (sable, cristobalite...) ou les silicates. Les applications du silicium et de ses dérivés sont nombreuses et anciennes puisqu'il s'agit du composant principal du verre. Au vingtième siècle, son usage a changé en trouvant des applications en électronique (transistors, panneaux solaires photovoltaïques, …).
Ce sujet se propose d'étudier différents aspects de la chimie du silicium et de ses dérivés.

Données :

Numéro atomique : Z(Si) = 14

Données thermodynamiques à 298 K :

Constantes d'équilibre :
(1) : $Si(OH)_4 + H_2O = H_3SiO_4^- + H_3O^+$ $K_1 = 10^{-9,50}$
(2) : $H_3SiO_4^- + H_2O = H_2SiO_4^{2-} + H_3O^+$ $K_2 = 10^{-12,6}$

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

Constante de Faraday : $F = 9,65 \times 10^4\ C \cdot mol^{-1}$

RT.ln(10).F = 0,060 V à 298 K

Potentiels standard à 298 K :
$E°(SiO_{2(s)}/Si_{(s)}) = -0,86$ V
$E°(O_{2(g)}/H_2O) = 1,23$ V
$E°(H^+/H_{2(g)}) = 0,00$ V

Enthalpies standard de formation à 298 K :
$\Delta_f H°\ (SiO_{2(s)}) = -911\ kJ \cdot mol^{-1}$

Les solutions aqueuses seront supposées idéales dans tout le sujet. Pour tout soluté « i », on prendra son activité $a_i = c_i/c°$ avec $c° = 1\ mol \cdot L^{-1}$.

A. Quelques généralités autour du silicium

A1. Donner la configuration électronique du silicium (Si) dans son état fondamental.

A2. Définir l'hypervalence d'un atome.

A3. Les molécules et ion suivants seront rencontrés dans le sujet : SiO_2, $(CH_3)_3SiCl$ et $(CH_3)_3(Cl)(MeO)Si^-$. Donner leur structure de Lewis et leur géométrie. Parmi les trois molécules et ion cités, lequel (laquelle) possède un atome de silicium hypervalent ? Justifier.

B. Les ions silicate dans l'eau

Les ions silicate présents dans une eau peuvent être dosés par colorimétrie en provoquant en milieu acide la formation d'un complexe silicomolybdique de couleur jaune (absorption maximale vers $\lambda = 410$ nm) par réaction avec le molybdate d'ammonium.

Proposer une trame expérimentale permettant de doser les ions silicate d'une eau (20 lignes maximum). On supposera ici qu'aucun autre ion ne peut entrer en compétition avec les ions silicate pour la formation d'un complexe avec le molybdate d'ammonium.

C. Le silicium comme source énergétique

Le développement de nouvelles sources énergétiques portatives est un challenge important de nos jours. Parmi les récentes avancées, des piles métal-air ont été proposées. C'est ainsi que Ein-Eli *et al.* ont proposé en 2009 la première pile silicium-air (Document 4).
À l'aide des documents et données à disposition, on déterminera la nature acide ou basique de l'électrolyte de cette pile et l'influence de la surface de l'électrode de silicium sur l'efficacité de la pile (Document 5 et Document 6). Enfin, la dernière partie tentera de comprendre certaines des améliorations apportées par Durmus *et al.* en 2017 (Document 7) à ce système électrochimique.

Étude d'une pile au silicium

Document 4 : La pile silicium-air proposée par Ein-Eli *et al.* En 2009

La pile est constituée de deux électrodes (ou demi-piles) comme indiqué sur la Figure B ci-dessous. L'électrode de gauche est constituée de silicium. L'électrode de droite comporte une membrane poreuse aux gaz comme le dioxygène.
Les deux électrodes sont en contact avec un compartiment central de volume 1 mL contenant un électrolyte. La nature acide ou basique de la solution électrolytique sera déterminée au cours de cette étude.

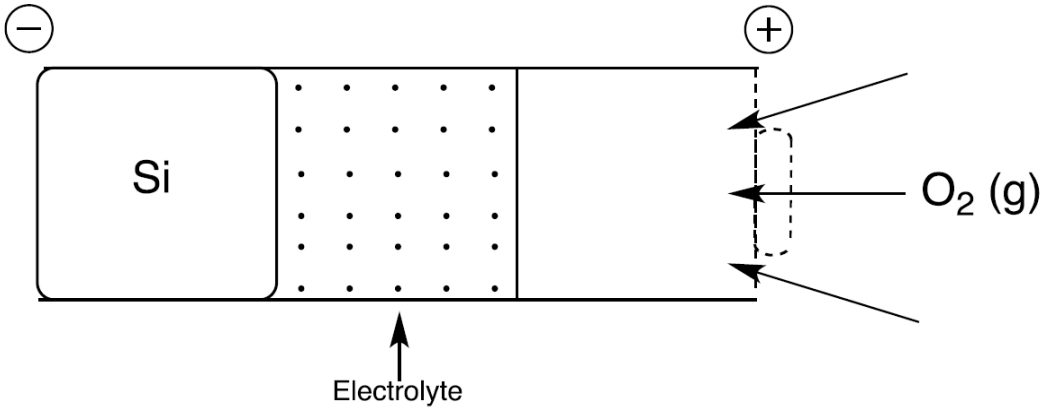


Figure B : Représentation schématique d'une pile silicium-air.

C1. Écrire les équations des réactions se produisant à chaque électrode et en déduire l'équation de la réaction qui se produit lorsque la pile fonctionne en générateur.

C2. Proposer une représentation schématique de la pile en précisant le sens de circulation du courant et des porteurs de charge.

C3. Calculer l'enthalpie standard de réaction associée à la pile silicium-air. Commenter.

C4. Calculer la tension à courant nul (ou force électromotrice f.e.m.) de cette pile à 25°C.

Solubilité de la silice en solution aqueuse

Lors du fonctionnement de la pile, de la silice ($SiO_{2(s)}$) est produite. Celle-ci se dépose à la surface de l'électrode de silicium, ce qui altère le fonctionnement de la pile. On se propose ici d'étudier la solubilité de la silice dans le compartiment électrolytique pour déterminer si un électrolyte acide ou un électrolyte basique est plus adapté et voir si le dépôt de silice est une limite thermodynamique au fonctionnement de la pile. La cinétique de dissolution est supposée ici non limitante.

C5. Donner l'équation de la réaction de dissolution dans l'eau de la silice $SiO_{2(s)}$ en $Si(OH)_{4(aq)}$. Déterminer la solubilité de $Si(OH)_{4(aq)}$ sachant que la constante de solubilité associée à la réaction de dissolution vaut $K_s = 10^{-2,7}$.

C6. Le résultat précédent est en réalité modifié selon le pH de la solution. En effet, $Si(OH)_{4(aq)}$ est un diacide faible dans l'eau. À partir des données à votre disposition, montrer que l'on peut écrire la solubilité s de la silice sous la forme :

$$s = K_s\left(1 + \frac{K_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_1 \times K_2}{[H_3O^+]^2}\right)$$

On considère à présent deux cas notés a et b. Le cas a correspond à une solution électrolytique acide de pH = 1. Le cas b correspond à une solution électrolytique basique de pH = 14.

C7. Déterminer sous quelle forme majoritaire se trouve la silice dissoute dans le cas a. Même question pour le cas b.

C8. Simplifier l'expression de la solubilité déterminée à la question **C6.** en ne tenant compte que de la forme majoritaire et déterminer la solubilité de la silice dans le cas a. Même question dans le cas b.

C9. Calculer le temps de fonctionnement nécessaire à la pile pour arriver à saturation en silice dans l'électrolyte lorsque l'intensité du courant débité est de 0,15 A dans le cas a et dans le cas b.

C10. Déduire des résultats précédents s'il faut que l'électrolyte soit une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) ou d'hydroxyde de potassium (KOH) pour obtenir la meilleure pile possible. Justifier.

Pour étudier ce dépôt de silice à la surface de l'électrode de silicium, la décharge de la pile a été étudiée par microscopie électronique. Lorsque la surface de l'électrode de silicium est parfaitement plane, cette méthode montre un dépôt uniforme de silice sur l'ensemble de la surface.

C11. Ce dépôt est-il lié à une saturation de l'électrolyte en silice ?

Document 5 : Influence de la surface de l'électrode de silicium sur le dépôt de silice.

L'influence de la surface de l'électrode de silicium est étudiée lors de la décharge de la pile, pour une intensité I = 0,15 A. Pour cela, la surface de l'électrode a été modifiée de sorte à obtenir une surface poreuse. L'utilisation du microscope électronique permet de visualiser la surface de l'électrode poreuse avant et après décharge complète de la pile (Figure C).

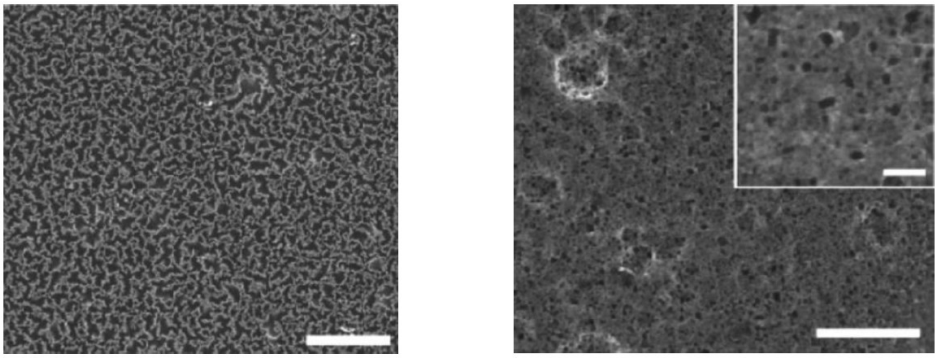


Figure C : à gauche : vue de dessus de la surface de l'électrode poreuse avant décharge de la pile ; à droite : vue de dessus de la surface de l'électrode poreuse après décharge de la pile.

La Figure D présente la décharge d'une pile constituée d'une électrode en silicium de surface plane (à gauche) et d'une pile constituée d'une électrode poreuse de silicium (à droite).

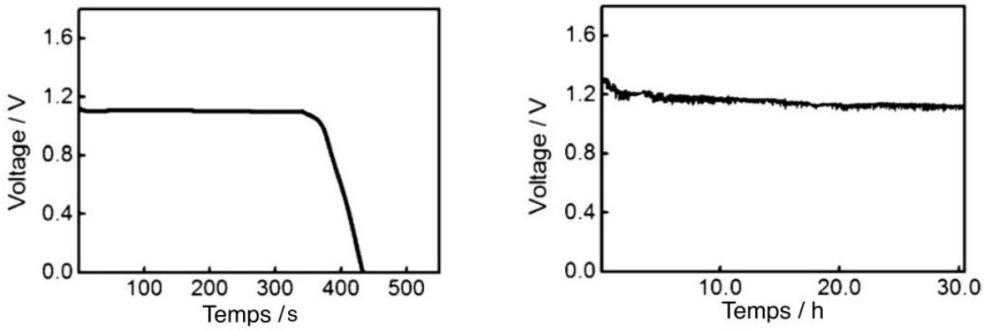


Figure D : Décharge d'une pile air-silicium avec une électrode en silicium de surface plane (à gauche) et une pile avec une électrode poreuse de silicium (à droite).

C12. En interprétant autant que possible les résultats expérimentaux, conclure quant à la surface la mieux adaptée pour cette pile. Proposer une explication de l'effet de la surface sur la durée de vie de la pile.

D. Cinétique de dissolution de la silice en milieu aqueux

Document 6 : Effet du pH et de la température sur la cinétique de dissolution de la silice en milieu aqueux.

La constante cinétique de dissolution k de la silice en milieu aqueux est donnée en fonction du pH et de la température sur la figure E ci-dessous :

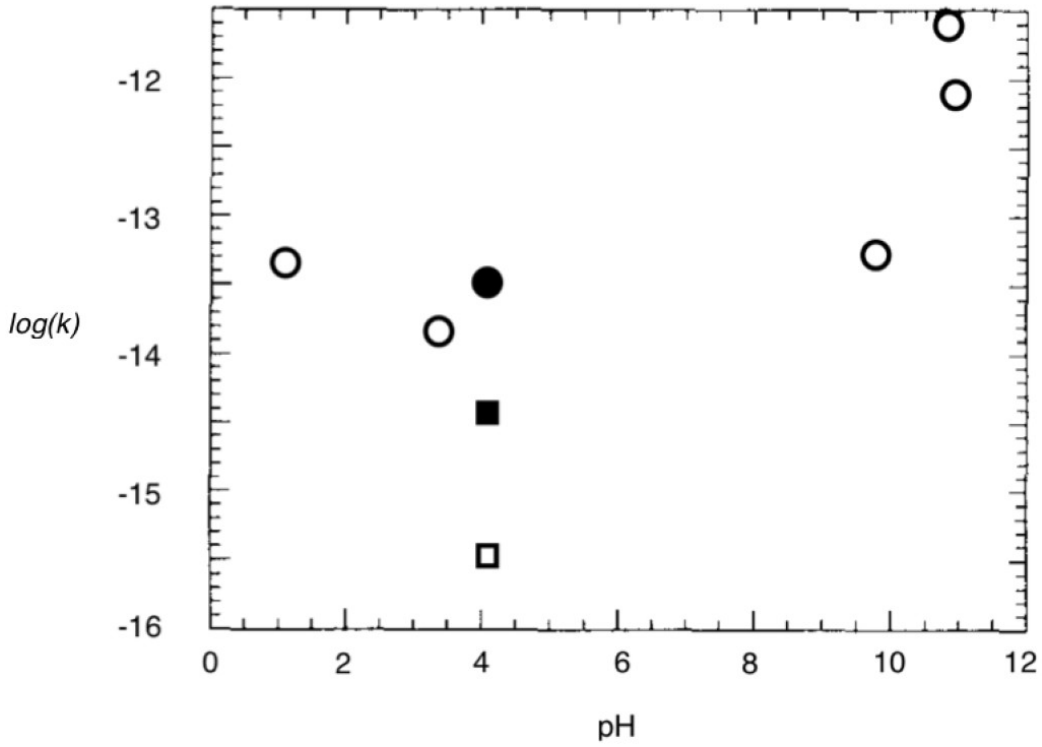


Figure E : Effet du pH et de la température ((85°C), (65°C), (60°C), (40°C)) sur la constante cinétique k de dissolution de la silice dans l'eau (k en $mol.cm^{-2}.s^{-1}$).

D1. Donner la loi d'Arrhénius en précisant les unités de chaque terme.

D2. Estimer l'énergie d'activation de la dissolution de la silice à partir des données à disposition.

E. Améliorations récentes de la pile

Document 7 : Améliorations récentes de la pile air-silicium

Des améliorations du système ont été proposées par Durmus *et al.* en 2017 pour permettre à cette pile de débiter un courant de 0,15 A pendant 1100 heures. Les améliorations concernent notamment la solution électrolytique.
La concentration en électrolyte a été augmentée de 0,6 $mol \cdot L^{-1}$ à 5 $mol \cdot L^{-1}$ et l'électrolyte est renouvelé en permanence.

Quel(s) avantage(s) et inconvénient(s) peut-on proposer à ce nouveau dispositif ?

Problème n°3 : Stockage de dihydrogène dans un alliage fer-titane

Données :

numéros atomiques : Z(Ti) = 22 ; Z(Fe) = 26

masses molaires ($g \cdot mol^{-1}$) : H : 1,0 ; Ti : 47,9 ; Fe : 55,8

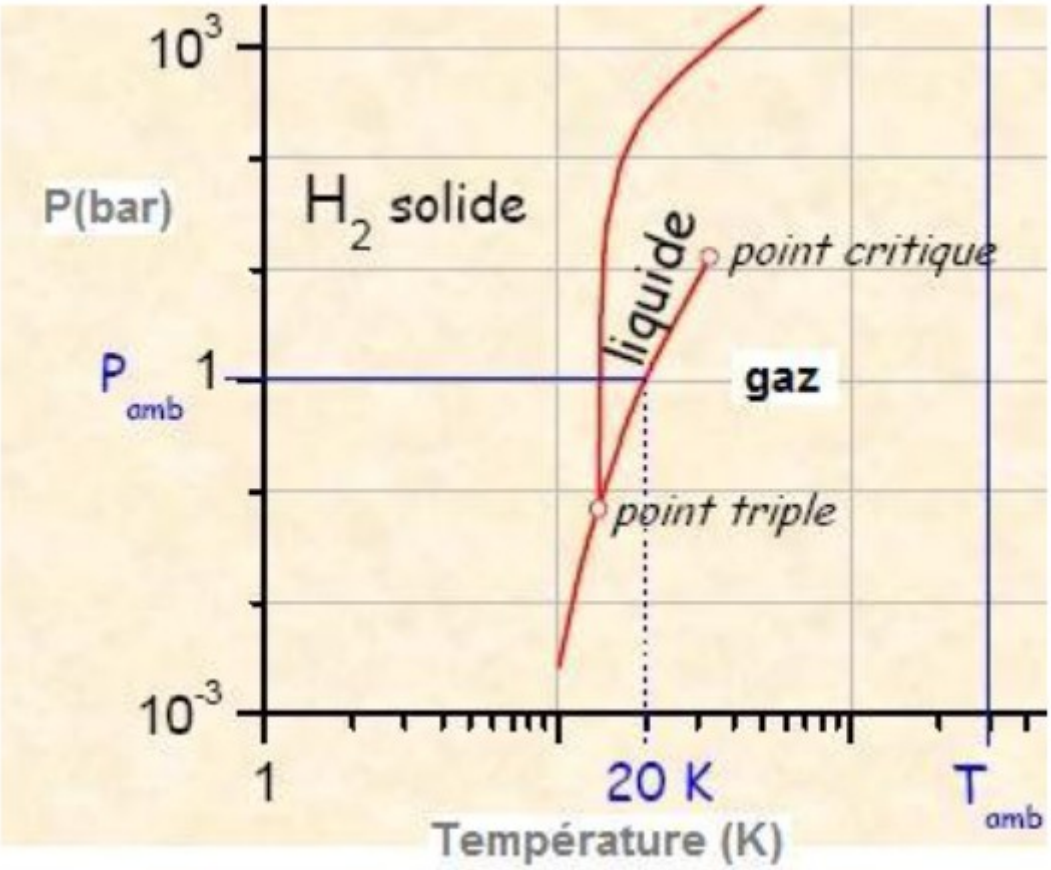
nombre d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$

constante du gaz parfait : $R = 8{,}31\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

Le stockage du dihydrogène dans les véhicules électriques fonctionnant avec une pile à combustible est l'un des problèmes majeurs à résoudre pour permettre le développement de cette technologie.

On fournit quelques documents concernant le dihydrogène.

Document 1 : Diagramme de phases du dihydrogène



Document 2 : L'hydrogène métallique ? (La Recherche, mai 1996)

À une température très proche du zéro absolu, l'hydrogène est solide.
Soumis à très haute pression, de l'ordre de 1,5 à 3 mégabars, ce solide devrait, selon les théoriciens, devenir métallique. Reste à le prouver, un objectif que les expérimentateurs recherchent depuis longue date, et qui aurait des répercussions sur la physique des planètes géantes où l'hydrogène est un élément abondant, fortement comprimé. Trois physiciens du Lawrence Livermore National Laboratory, aux Etats-Unis, annoncent avoir obtenu la métallisation de l'hydrogène fluide à 1,4 mégabar S.T. Meir et al., *Phys. Rev. Lett.*, 76, 1860, 1996. Dans leur expérience, une couche d'hydrogène H_2 liquide de 0,5 mm d'épaisseur est prise en sandwich entre deux disques d'alumine Al_2O_3, un isolant électrique, eux-mêmes en contact avec des plaques d'aluminium. L'impact à grande vitesse de plaques métalliques sur ces enclumes engendre de violentes ondes de choc, donc de pression, sur l'échantillon d'hydrogène. Pour révéler une éventuelle métallisation, les chercheurs ont mesuré la résistivité électrique de l'hydrogène « choqué », pour des pressions variant entre 0,93 et 1,8 mégabar.
Résultat : une chute de presque quatre ordres de grandeur entre 0,93 et 1,4 mégabar, puis une valeur constante. Une bien meilleure conductivité qui révèle, selon les auteurs de l'expérience, l'apparition d'une phase métallique de l'hydrogène. Mais il ne faut pas aller trop vite en besogne. *« Déjà dans les années 1970 il y a eu des résultats similaires portant sur l'hydrogène liquide choqué »* rappelle Paul Loubeyre, de l'université Paris-VI. *« Mais ils ont été récemment invalidés par des mesures sous pression statique, obtenue par des enclumes en diamant. »* En outre, les prédictions théoriques sont relatives à l'hydrogène solide à très basse température, alors qu'ici les chocs s'appliquent à de l'hydrogène liquide et échauffent l'échantillon à quelque 3 000 degrés. Une valeur assez élevée : pour Paul Loubeyre, *« il faudrait être certain que la chute de résistivité électrique soit bien due à la métallisation et non à des effets plus banals comme l'ionisation »*. À elle seule, la chute de résistivité ne prouve pas la métallisation de l'échantillon. Des mesures complémentaires (...) sont nécessaires... mais difficiles étant donné la brièveté des compressions obtenues par chocs.

Document 3 : Stockage de l'hydrogène pour les voitures avec pile à combustible (association « polyjoule »)

Nous savons tous que l'un des obstacles actuels à l'expension de l'hydrogène est son stockage

Aujourd'hui, nous stockons l'hydrogène sous deux formes relativement contraignantes :

Sous forme gazeuse à haute pression > 200 bars, les dangers sont bien présents, les bouteilles de gaz sous haute pression doivent être manipulées avec soin, la moindre fuite pourrait être fatale.

La méthode cryogénique consiste à stocker l'hydrogène sous forme liquide à -253°C.

Ces deux dernières méthodes de stockage de l'hydrogène sont donc contraignantes, dangeureuses et coûteuses en énergie.

Ainsi l'entreprise française McPhy a mis au point un système de stockage sous forme solide, et les avantages de cette nouvelle méthode sont nombreux.

Premièrement, moins coûteuse en énergie, cette méthode permet de stocker des quantités d'hydrogène par pains de 24kg (800kWh) à 300kg (10MWh) et plus sous forme solide à des conditions atmosphèriques.

Ce système ne possède pas d'effet mémoire, nous pouvons donc effectuer le stockage/destockage autant de fois que l'on veut sans perdre de puissance, la société McPhy affirme même que l'on peut utiliser cette méthode pendant 10 ans à raison d'un stockage/destockage par jour.

Les premières validations ont eu lieu en 2011, aujourd'hui McPhy est capable de s'adapter à la demande, et commercialise depuis début 2013 des stockages de 300kg d'hydrogène, ce qui représente 10MWh !

Nous pouvons donc encore une fois constater que la route de l'hydrogène se trace, une grande partie du monde scientifique et du monde industriel est convaincu que l'hydrogène sera l'une des énergies phares de demain !

Le corps simple hydrogène

1. Quelle est la température de fusion approximative du dihydrogène solide sous pression atmosphérique, en kelvin et en °C ?

2. Sous pression atmosphérique, à quelle famille de cristaux appartient-il (métallique, ionique, macrocovalent ou moléculaire) ? Citer deux propriétés physiques caractéristiques de ce type de cristaux.

3. Proposer un exemple de cristal de la même famille, mais ayant une température de fusion beaucoup plus élevée. Interpréter cette différence en termes d'interactions au niveau microscopique.

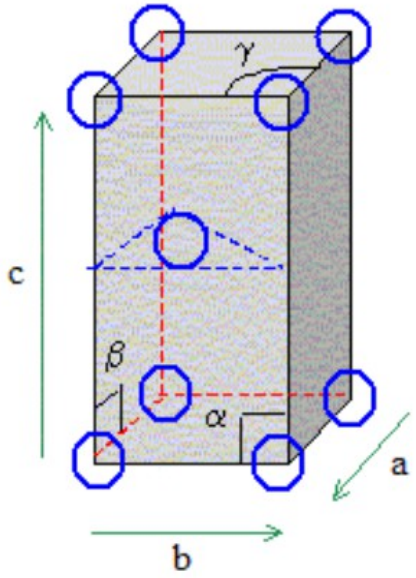
4. De par la position de l'hydrogène dans le tableau périodique et par comparaison avec d'autres éléments, discuter de l'éventualité d'un caractère métallique pour l'hydrogène, envisagé dans le document 2.

5. En utilisant une échelle adaptée, représenter l'allure du diagramme de phases où figurerait l'hydrogène métallique.

6. Expliquer pourquoi les mesures de conductivité évoquées dans le document 2 peuvent être considérées comme un indice du caractère métallique pris par l'hydrogène lors de l'expérience, mais pas une preuve absolue. Quelles autres propriétés de l'hydrogène pourraient confirmer son caractère métallique ?

Le fer et le titane

Dans les conditions normales de température et de pression, le titane cristallise selon un réseau dont une maille élémentaire est schématisée ci-dessous (avec a = b = 0,295 nm ; c = 0,468 nm ; $\alpha = \beta = 90°$; $\gamma = 120°$) :



Le fer, quant à lui, cristallise dans le système cubique centré, la maille ayant pour paramètre a' = 285 pm.

7. Lequel du fer ou du titane cristallise selon un empilement compact ? En termes d'empilements de sphères, qualifie-t-on cet empilement de ABA ou de ABC ? Justifier brièvement.

8. Déterminer le rayon des sphères modélisant les atomes de fer et de titane dans ces structures.

9. Le fer et le titane sont-ils susceptibles de donner entre eux des alliages d'insertion ou de substitution ? Argumenter.

Stockage de l'hydrogène dans un alliage fer-titane

10. Visualiser sur le document 1 (le recopier ou joindre le sujet complété à la copie) les deux conditions de stockage du dihydrogène qualifiées de « contraignantes » au début du document 3. Pourquoi de telles conditions ont-elles néanmoins été utilisées dans les premiers prototypes de voitures à pile à combustible à hydrogène ? (autrement dit, pourquoi ne stocke-t-on pas l'hydrogène dans les conditions normales de température et de pression ?)

Afin de stocker le dihydrogène en l'incorporant dans un solide, on étudie maintenant un alliage de fer et de titane. La structure de cet alliage est cubique : le fer occupe les sommets de la maille et le titane son centre. Les sites octaédriques de la structure sont situés au milieu de chaque arête et au centre de chaque face.

11. Représenter la maille de cet alliage. Quelle est sa formule brute macrosopique ? Quel est le nombre de sites octaédriques par maille ?

12. Si on admet que les rayons atomiques calculés à la question 8 sont toujours applicables, en déduire le paramètre de maille a″ idéal de cette structure.

13. Combien de types de sites interstitiels de géométrie octaédrique peut-on distinguer si on tient compte de la nature des atomes aux sommets pour les différencier ? Calculer l'habitabilité (taille) de chacun. Quels sont leurs nombres respectifs par maille ?

14. L'hydrogène a un rayon atomique de 37 pm. Il occupe l'un des types de sites octaédriques de la structure. Justifier le type de site qui vous semble le plus apte à l'insertion d'hydrogène en considérant une déformation minimale de la maille lors de l'insertion.

15. Quelle est la formule de l'hydrure idéal correspondant à l'occupation totale d'un des types de sites octaédriques ? Estimer la masse volumique de ce matériau.

16. Estimer l'ordre de grandeur de la quantité d'énergie en kW.h capable de délivrer le « pain » représenté sur la photo du document 3 (d'environ 40 cm de diamètre et 3 cm d'épaisseur) à une pile à combustible, en supposant qu'il est constitué de l'alliage fer-titane rempli d'hydrogène que l'on a étudié à la question précédente.

17. Quel serait la capacité du réservoir stockant la même quantité d'hydrogène dans les conditions du stockage sous forme gazeuse à haute pression décrites dans le document 2. Commenter.

Problème n°4 : L'iodure d'argent

L'iodure d'argent AgI présente à température ambiante deux variétés allotropiques :

- une phase cubique de type zinc-blende (phase γ) ;
- une phase hexagonale de type würtzite (phase β).

Au-dessus de 147°C, une nouvelle phase apparaît, dite phase α, où les ions iodure I^- forment une structure cubique centrée, tandis que les ions argent Ag^+ sont relativement délocalisés. Cette dernière phase est particulièrement intéressante, car elle présente une forte conductivité (de l'ordre de 1 $S \cdot cm^{-1}$), liée à la mobilité des ions Ag^+ dans le réseau.

Données :

numéros atomiques : Z(Ag) = 47 ; Z(I) = 53

masses molaires ($g \cdot mol^{-1}$) : Ag : 108 ; I : 127

rayons ioniques couramment admis : $R(Ag^+)$ = 100 pm ; $R(I^-)$ = 216 pm

nombre d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$

Étude de la phase γ

La maille élémentaire de la phase γ est représentée sur la figure 1 ci-dessous.

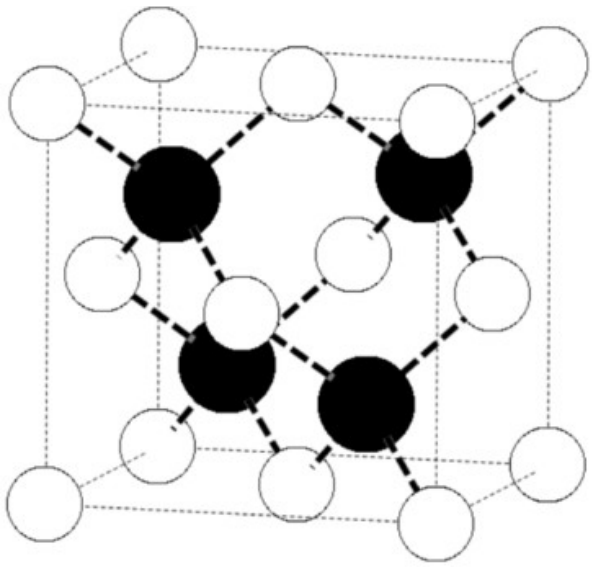


Figure 1 : maille de γ−AgI
En blanc : Ag^+ ; en noir : I^-

1. D'après les numéros atomiques de l'argent et de l'iode, localiser ces éléments dans le tableau périodique des éléments en justifiant soigneusement. En déduire lequel des deux éléments a la plus forte électronégativité.

2. Dans l'hypothèse d'une liaison majoritairement ionique, estimer la masse volumique du cristal.

3. La masse volumique expérimentale de l'iodure d'argent est de 5,67 $g \cdot cm^{-1}$. Commenter.

Étude de la phase α

La maille élémentaire de la phase α est représentée sur la figure 2 ci-dessous.

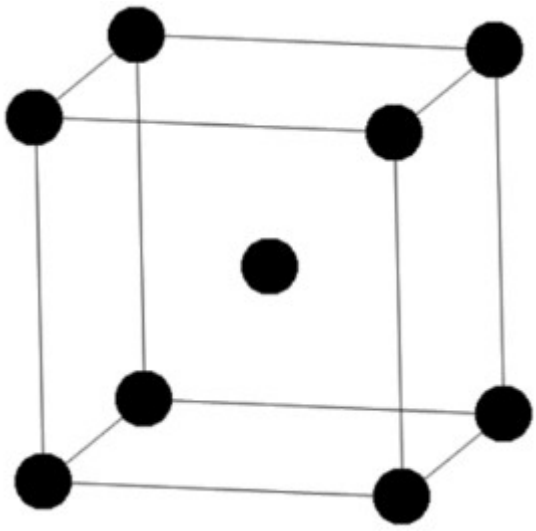


Figure 2 : maille de α−AgI
Seuls les ions I^- sont représentés, les ions Ag^+ étant mobiles.

4. L'arête de la maille est de a_α = 504 pm. Vérifier que, si on utilise le modèle ionique, la condition de non tangence des anions est respectée.

5. Les cations Ag^+ occupent le plus souvent des sites interstitiels tétraédriques dans le réseau cubique centré des ions I^-. L'une de ces positions a pour coordonnées (1/2 ; 0 ; 1/4) dans la maille élémentaire. Reproduire et compléter la figure 2, de sorte à faire apparaître un de ces sites tétraédriques interstitiels.

6. Déterminer la taille théorique de l'interstice tétraédrique, et comparer avec le rayon tabulé de Ag^+. Commenter.

7. Déterminer la proportion de sites tétraédriques occupés dans cette structure. Ce résultat permet-il de comprendre la forte conductivité de cette variété allotropique de AgI ?