

Première partie : Physique des colloïdes métalliques

I / Préliminaires

A. Calculs de capacités

A1 - Condensateur plan

A1*a. Le diamètre des armatures étant grand devant la distance a , la distribution de charges est invariante par translation suivant un vecteur perpendiculaire à $\vec{e}_z$. Le potentiel V n'est donc fonction que de z . Entre les plaques la densité volumique de charge est nulle, donc d'après l'équation de Poisson $\Delta V = 0$ et comme V ne dépend que de z : $\frac{d^2 V}{dz^2} = 0$.

A1*b. On a donc $V(z) = Az + B$ avec $V(0) = V_1$ et $V(a) = V_2$ d'où $V(z) = \frac{V_2 - V_1}{a} z + V_1$.

A1*c. Comme $\vec{E} = -\vec{\text{grad}}V = -\frac{dV}{dz}\vec{e}_z$, on obtient $\vec{E} = -\frac{V_2 - V_1}{a}\vec{e}_z$.

A1*d. La distribution de charges est symétrique par toute rotation autour de l'axe Oz donc $\vec{E}$ est porté par $\vec{e}_z$. De plus, la distribution de charges est invariante par translation suivant un vecteur perpendiculaire à $\vec{e}_z$, donc $\vec{E}$ n'est fonction que de z . Donc $\vec{E} = E(z)\vec{e}_z$.

À partir de là, soit on suppose que le champ $\vec{E}$ est nul à l'extérieur du condensateur. On prend alors comme surface de Gauss un cylindrique fermé aux extrémités, d'axe Oz , de base de surface Σ . L'une des bases du cylindre a pour cote $0 < z_1 < a$ et l'autre $a < z_2$. On a alors d'après le théorème de Gauss :

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{Q_{\text{int}}}{\epsilon_0} \text{ d'où } \Sigma E(z_1) = \frac{Q\Sigma}{S\epsilon_0} \text{ et donc } E(z) = \frac{Q}{S\epsilon_0} \text{ pour } 0 < z < a.$$

Soit on calcule d'abord, par le théorème de Gauss, le champ créé par une plaque. Le champ créé par le condensateur est alors la somme du champ créé par la plaque de charge Q et celui créé par la plaque de charge $-Q$.

A1*e. On a donc $\frac{Q}{S\epsilon_0} = -\frac{V_2 - V_1}{a}$. Comme la capacité d'un condensateur est définie par $C = \frac{Q}{V_1 - V_2}$, on a donc $C = \frac{S\epsilon_0}{a}$.

A2 - Condensateur sphérique

A2*a. La distribution de charges est invariante par toute rotation autour de O . Le potentiel V n'est donc fonction que de r .

A2*b. Comme le potentiel n'est fonction que de r , les équipotentielles sont des sphères de centre O . D'autre part, les équipotentielles sont toujours perpendiculaires aux lignes de champ. Donc les lignes de champ sont des droites passant par O .

A2*c. D'après l'équation de Poisson, pour un point compris entre les deux sphères, on a $\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dV}{dr} \right) = 0$. On a donc $V(r) = \frac{A}{r} + B$ avec $V(R_1) = V_1$ et $V(R_2) = V_2$, d'où $V(r) = \frac{R_1 R_2}{R_2 - R_1} (V_1 - V_2) \frac{1}{r} + \frac{V_1 R_1 - V_2 R_2}{R_1 - R_2}$.

Comme $\vec{E} = -\vec{\text{grad}}V$, on obtient donc $E(r) = \frac{R_1 R_2}{R_2 - R_1} (V_1 - V_2) \frac{1}{r^2}$.

D'autre part, comme les lignes de champ sont des droites passant par O , et que la distribution de charges est invariante par toute rotation autour de O , $\vec{E} = E(r)\vec{e}_r$. On prend alors comme surface de Gauss une sphère de rayon $R_1 < r < R_2$. Le théorème de Gauss donne alors : $4\pi r^2 E(r) = \frac{Q}{\epsilon_0}$ et donc $E(r) = \frac{Q}{4\pi r^2 \epsilon_0}$. En comparant les deux expressions on obtient alors $\frac{R_1 R_2}{R_2 - R_1} (V_1 - V_2) \frac{1}{r^2} = \frac{Q}{4\pi r^2 \epsilon_0}$ d'où

$$C' = \frac{Q}{V_1 - V_2} = 4\pi\epsilon_0 \frac{R_1 R_2}{R_2 - R_1}$$

A2*d. Dans le cas où $R_2 - R_1 \ll R$ alors $R_1 R_2 \approx R^2$ et $4\pi R^2$ est la surface d'une armature. En posant $a = R_2 - R_1$, on obtient $C' = \frac{S\epsilon_0}{a}$.

C'est la même expression que pour le condensateur plan, ce qui normal puisque dans cette situation le condensateur sphérique est localement un condensateur plan.

B. Étude thermodynamique de la charge d'un condensateur

B1*a. Au cours de la charge d'un condensateur, la puissance reçue par le condensateur est $P = ui$. Le travail reçu est donc $\delta W_e = uidt$. On a donc ici $\delta W_e = V_0 dq$

B1*b. Le premier principe de la thermodynamique s'écrit ici $dU = \delta Q + \delta W_e = \delta Q + V_0 dq$. On a donc $\delta Q = dU - V_0 dq$. Le second principe s'écrit $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ d'où $\delta Q \leq T dS$. On obtient donc $dU - V_0 dq \leq T dS$.

B1*c. Calculons dG^* ; on a $dG^* = dU - T dS - S dT - q dV_0 - V_0 dq$; or la transformation est supposée isotherme et V_0 est maintenu constant. On a alors $dG^* = dU - T dS - V_0 dq$ et d'après la question précédente cette grandeur est négative. On a donc une diminution de G^* au cours de la transformation.

B2. La transformation étant isotherme, on a $dG = dU - T dS - q dV - V dq$. Comme elle est aussi réversible $\delta Q = T dS$. On a donc $dG = dU - \delta Q - q dV - V dq = \delta W_e - q dV - V dq$ d'après le premier principe. Comme $\delta W_e = V dq$, on obtient $dG = -q dV$. Pour un condensateur $q = CV$, donc $dG = -CV dV = -C d\frac{V^2}{2}$. En intégrant, compte tenu du fait que $G(V=0) = 0$, on obtient $G(V_0) = -\frac{1}{2}CV_0^2$.

II / Électrostatique d'un colloïde dans un solvant ionisé

C. Modèle étudié

C1 - Le colloïde, un conducteur électrique parfait

C1*a. Un conducteur électrique est qualifié de parfait si sa conductivité électrique γ est infinie.

C1*b. D'après la loi d'Ohm, la densité de courant volumique $\vec{j}$ est reliée au champ électrique $\vec{E}$ par $\vec{j} = \gamma \vec{E}$. Comme $\vec{j}$ est nécessairement finie alors $\vec{E} = 0$.

C1*c. D'après la relation de Maxwell-Gauss $\text{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$ avec ρ la densité volumique de charge. Comme $\vec{E} = 0$, $\rho = 0$. Par conséquent, si le colloïde est chargé, alors la charge ne peut donc être répartie qu'en surface.

C1*d. À la traversée d'une surface chargée, le champ $\vec{E}$ subit une discontinuité telle que $\vec{E}(x=0^+) - \vec{E}(x=0^-) = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \vec{u}_x$. Comme $\vec{E}(x=0^-) = 0$, on a donc $\vec{E}(x=0^+) = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \vec{u}_x$.

C2 - Électrostatique du solvant

C2*a. Comme V ne dépend que de x , l'équation de Poisson s'écrit $\frac{d^2 V}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$.

C2*b. Par définition la densité volumique de charge s'écrit :

$$\rho = Ze * n(Ze) - Ze * n(-Ze) = Ze \left[n_0 \exp\left(\frac{-ZeV}{kT}\right) - n_0 \exp\left(\frac{ZeV}{kT}\right) \right]. \text{ On obtient donc}$$

$$\rho(x) = -2n_0 Ze \operatorname{sh}\left(\frac{ZeV(x)}{kT}\right).$$

C2*c. Avec les deux relations précédentes on obtient : $\frac{d^2 V}{dx^2} = \frac{2n_0 Ze}{\epsilon_0} \operatorname{sh}\left(\frac{ZeV(x)}{kT}\right)$.

D. Les solutions

D1 - Cas simplifié

D1*a. Si $V_0 \ll \frac{kT}{Ze}$ alors $\operatorname{sh}\left(\frac{ZeV(x)}{kT}\right) \approx \frac{ZeV(x)}{kT}$ et l'équation différentielle précédente devient : $\frac{d^2 V}{dx^2} = \frac{2n_0 Ze}{\epsilon_0} \frac{ZeV(x)}{kT} = \frac{V(x)}{\xi^2}$. Les solutions de cette équation différentielle sont de la forme $V(x) = A \exp\left(\frac{x}{\xi}\right) + B \exp\left(-\frac{x}{\xi}\right)$. Or

$$V(0) = V_0 \text{ et } V(\infty) = 0. \text{ On a donc } V(x) = V_0 \exp\left(-\frac{x}{\xi}\right).$$

$$\text{On a alors } \vec{E} = -\frac{dV}{dx} \vec{u}_x \text{ d'où } \vec{E} = \frac{V_0}{\xi} \exp\left(-\frac{x}{\xi}\right) \vec{u}_x.$$

Comme l'argument d'une exponentielle est sans dimension, ξ a la dimension d'une longueur.

Elle correspond à la longueur caractéristique d'atténuation du potentiel et du champ électrique (longueur d'écran), *i.e.* la longueur à partir de laquelle le champ électrique créé par le colloïde devient négligeable. C'est aussi la taille caractéristique de la couche d'ions qui entoure le colloïde.

D1*b. Comme $\vec{E}(x=0^+) = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \vec{u}_x$ et que, d'après la question précédente $\vec{E}(x=0^+) = \frac{V_0}{\xi} \vec{u}_x$, on a donc $\frac{V_0}{\xi} = \frac{\sigma}{\epsilon_0}$ et donc $V_0 = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \xi}$. On a donc une relation analogue à celle d'un condensateur plan d'épaisseur ξ .

D1*c. On a donc $n_0 = 0,01 * \mathcal{N}_A$ et $Z = 1$, d'où $\xi = 1,09.10^{-8} \text{ m} = 0,0109 \mu\text{m}$.

Cette épaisseur est très petite devant le rayon d'un colloïde, l'approximation consistant à modéliser le colloïde par un plan est donc justifiée.

Par contre, comme $\frac{kT}{Ze} = 25,9 \text{ mV}$ à 300 K, si certains potentiels de surface peuvent atteindre quelques dizaines de millivolts, alors l'approximation $V_0 \ll \frac{kT}{Ze}$, n'est pas possible.

D1*d. D'après ce qui précède, si deux colloïdes sont séparés par une distance supérieure à quelques ξ , alors la répulsion électrostatique est négligeable et les deux colloïdes peuvent se rapprocher.

D2 - Cas général

D2*a. Comme $E = -\frac{dV}{dx}$, $\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{dE}{dx} = -\frac{dE}{dV} \frac{dV}{dx}$ et donc $\frac{d^2V}{dx^2} = E \frac{dE}{dV}$.

D2*b. La loi de Poisson s'écrit alors $E \frac{dE}{dV} = \frac{2n_0Ze}{\varepsilon_0} \text{sh}\left(\frac{ZeV(x)}{kT}\right)$ et donc $E dE = \frac{2n_0Ze}{\varepsilon_0} \text{sh}\left(\frac{ZeV(x)}{kT}\right) dV$. En intégrant, on obtient $\int_0^{E(x)} E dE = \int_0^{V(x)} \frac{2n_0Ze}{\varepsilon_0} \text{sh}\left(\frac{ZeV(x)}{kT}\right) dV$, d'où $\frac{E(x)^2}{2} = \frac{2n_0Ze}{\varepsilon_0} \frac{kT}{Ze} \left[\text{ch}\left(\frac{ZeV(x)}{kT}\right) - 1 \right]$ et donc $E^2 = \frac{8n_0kT}{\varepsilon_0} \text{sh}^2\left(\frac{ZeV(x)}{2kT}\right)$. Le champ électrique est donc $E = \sqrt{\frac{8n_0kT}{\varepsilon_0}} \text{sh}\left(\frac{ZeV(x)}{2kT}\right)$.

D2*c. En $x = 0$, $E = \frac{\sigma}{\varepsilon_0}$ et $E = \sqrt{\frac{8n_0kT}{\varepsilon_0}} \text{sh}\left(\frac{ZeV_0}{2kT}\right)$. On a donc $\sigma = \sqrt{8n_0kT\varepsilon_0} \text{sh}\left(\frac{ZeV_0}{2kT}\right)$.

D2*d. $\sigma = 1,42.10^{-4} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$

D2*e. Si $V_0 \ll \frac{kT}{Ze}$, alors on retrouve l'expression trouvée au D1*a.

E. Aspects thermodynamiques

E1. Comme g est une fonction d'état, pour la calculer on peut choisir une transformation réversible. D'après le I-B, lors d'une transformation isotherme et réversible, $dG = -qdV$, soit pour l'unité de surface:

$dg = -\sigma dV$. En intégrant, on obtient alors: $g(T, V_0) = -\int_0^{V_0} \sigma(T, V) dV$.

E2. En remplaçant σ par l'expression trouvée au II-D, on obtient: $g(T, V_0) = -\int_0^{V_0} \sqrt{8n_0kT\varepsilon_0} \text{sh}\left(\frac{ZeV}{2kT}\right) dV$, d'où $g(T, V_0) = -\sqrt{8n_0kT\varepsilon_0} \frac{2kT}{Ze} \left[\text{ch}\left(\frac{ZeV_0}{2kT}\right) - 1 \right] = -8kTn_0 \frac{1}{Ze} \sqrt{\frac{kT\varepsilon_0}{2n_0}} 2 \text{sh}^2\left(\frac{ZeV_0}{4kT}\right)$. On a donc bien

$$g(T, V_0) = -16kTn_0\xi \text{sh}^2\left(\frac{ZeV_0}{4kT}\right).$$

Lorsque $|eV_0| \ll kT$, $g(T, V_0) \approx -16kTn_0\xi \left(\frac{ZeV_0}{4kT}\right)^2 = -n_0\xi \frac{(ZeV_0)^2}{kT} = -\frac{\varepsilon_0 V_0^2}{2} \xi \frac{(Ze)^2 2n_0}{kT\varepsilon_0}$ et donc $g(T, V_0) \approx -\frac{\varepsilon_0 V_0^2}{2\xi}$.

À la question D1*b, on a montré que, lorsque $|eV_0| \ll kT$, la relation entre V_0 et σ est analogue à un condensateur plan d'épaisseur ξ . Si l'on compare l'expression ci-dessus à celle obtenue à la question B2, on peut faire la même analogie.

III / Conditions de l'agrégation de colloïdes

F. Énergie du système

F1 - Validité du modèle

F1*a. D'après les figures 4 et 5, on a $L = D - 2r$.

F1*b. Le modèle unidimensionnel est valable si $L \ll r$.

F1*c. Les raisonnements faits au II restent valables, donc $\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{2n_0Ze}{\varepsilon_0} \text{sh}\left(\frac{ZeV(x)}{kT}\right)$.

F1*d. Tout plan contenant l'axe Ox est un plan de symétrie et le plan parallèle aux plans chargés passant par $x = \frac{L}{2}$ est aussi un plan de symétrie. Comme le champ électrique doit appartenir à tous ces plans, on a donc $\vec{E} = 0$.

F1*e. la relation $E dE = \frac{2n_0 Z e}{\varepsilon_0} \operatorname{sh} \left(\frac{Z e V(x)}{kT} \right) dV$ est toujours valable. En l'intégrant, on obtient $\int_0^{E(x)} d \frac{E^2}{2} = \int_{V_m}^{V(x)} \frac{2n_0 Z e}{\varepsilon_0} \operatorname{sh} \left(\frac{Z e V(x)}{kT} \right) dV$, d'où $\frac{E^2}{2} = \frac{2n_0 Z e}{\varepsilon_0} \frac{kT}{Ze} \left[\operatorname{ch} \left(\frac{Z e V(x)}{kT} \right) - \operatorname{ch} \left(\frac{Z e V_m}{kT} \right) \right]$ et on posant $E_1 = 2 \sqrt{\frac{n_0 kT}{\varepsilon_0}}$,

$$E(x) = E_1 \sqrt{\operatorname{ch} \left(\frac{Z e V(x)}{kT} \right) - \operatorname{ch} \left(\frac{Z e V_m}{kT} \right)}.$$

F1*f. $E(x = 0^+) = \frac{\sigma}{\varepsilon_0}$, alors $\sigma = \varepsilon_0 E_1 \sqrt{\operatorname{ch} \left(\frac{Z e V_0}{kT} \right) - \operatorname{ch} \left(\frac{Z e V_m}{kT} \right)}.$

F2 - Énergie électrique d'interaction

F2*a. L'énergie électrique d'interaction a une portée de longueur caractéristique ξ et comme $B > 0$, $w_R > 0$ le système de deux colloïdes a une énergie plus grande dans la configuration étudiée que dans le cas où les deux colloïdes sont infiniment éloignés. C'est donc un terme défavorable au rapprochement des deux colloïdes.

F2*b. Cette contribution tend à vouloir diminuer la surface du système donc $A > 0$.

G. Critère d'agrégation

G1 - Étude graphique

G1*a. Quand $\kappa \rightarrow 0$, $y \rightarrow -\infty$ et quand $\kappa \rightarrow \infty$, $y \rightarrow 0$.

G1*b. On veut que pour $\frac{A}{B} = \left(\frac{A}{B}\right)_C$, le maximum de y soit nul. Le maximum est obtenu pour $\frac{dy}{d\kappa} = -\exp(-\kappa) + \frac{A}{B} \frac{1}{\kappa} = 0$ d'où $\exp(-\kappa_{\max}) = \frac{A}{B} \frac{1}{\kappa_{\max}}$. On a donc $y(\kappa_{\max}) = \frac{A}{B} \frac{1}{\kappa_{\max}} - \frac{A}{B} \frac{1}{\kappa_{\max}^2}$. Comme on veut que $y(\kappa_{\max}) = 0$, ceci conduit à $\kappa_{\max} = 1$ et donc $\left(\frac{A}{B}\right)_C = e^{-1}$.

G2 - Condition d'agrégation

G2*a. On constate que si $\frac{A}{B} > \left(\frac{A}{B}\right)_C$ alors $w < 0$, donc le système est toujours plus stable que le système de deux colloïdes infiniment éloignés. Le minimum de w étant obtenu pour $L = 0$, ceci conduit à une agglomération des colloïdes.

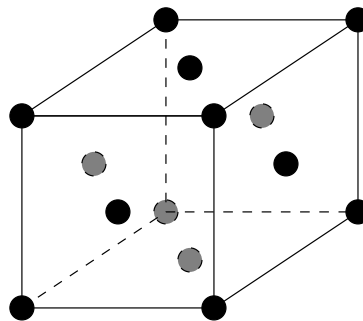
G2*b. Quand $L \rightarrow 0$, w diverge. Le modèle n'est alors sûrement pas assez complet.

Deuxième partie : Chimie de l'argent et effet photochrome

I / Structure et métallurgie de l'argent

A. Structure

A1.



A2. Dans une maille fcc, il y a contact sur la diagonale d'une face. On a donc $a\sqrt{2} = 4R_M$ et donc

$$a = 2\sqrt{2}R_M.$$

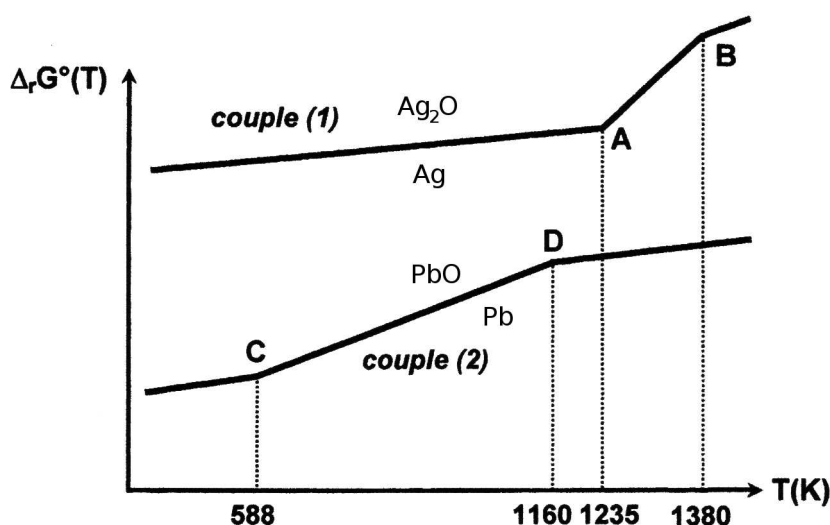
A.N. $a = 407 \text{ pm}$.

- A3. La masse volumique de l'argent métallique est aussi la masse volumique d'une maille du cristal. Comme il y a 4 atomes d'argent par maille, la masse d'une maille est $\frac{4M}{N_A}$. La masse volumique est alors $\mu = \frac{4M}{N_A a^3}$.
A.N. $\mu = 10,6 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

B. Métallurgie de l'argent

B1 - Lecture du diagramme

- B1*a. Dans l'approximation d'Ellingham on considère que $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont indépendants de la température.
B1*b. Les réactions d'oxydation sont : $4 \text{Ag} + \text{O}_2 = 2 \text{Ag}_2\text{O}$ et $2 \text{Pb} + \text{O}_2 = 2 \text{PbO}$
B1*c. Dans le diagramme d'Ellingham, les ruptures de pentes correspondent à un changement d'état. En effet, on a $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$. Lors d'un changement d'état solide/liquide d'une espèce, son entropie augmente. Donc la pente de $\Delta_r G^0$ est modifiée. D'autre part le domaine d'existence des réactifs est en dessous de la courbe et au-dessus pour les produits. D'où le diagramme ci-dessous.



- Pour le couple (1)
 - pour $T \leq 1235 \text{ K}$: $\Delta_r H^0 = -62,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^0 = -132,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, d'où $\Delta_r G^0 = -62,2 \cdot 10^3 + 132,4T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 - pour $1235 \text{ K} \leq T \leq 1380 \text{ K}$: $\Delta_r H^0 = -107,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^0 = -168,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, d'où $\Delta_r G^0 = -107,4 \cdot 10^3 + 168,8T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Pour le couple (2)
 - pour $T \leq 588 \text{ K}$: $\Delta_r H^0 = -438,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^0 = -201,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, d'où $\Delta_r G^0 = -438,2 \cdot 10^3 + 201,6T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 - pour $588 \text{ K} \leq T \leq 1160 \text{ K}$: $\Delta_r H^0 = -448,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^0 = -219 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, d'où $\Delta_r G^0 = -448,4 \cdot 10^3 + 219T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 - pour $1160 \text{ K} \leq T$: $\Delta_r H^0 = -425 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^0 = -198,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, d'où $\Delta_r G^0 = -425 \cdot 10^3 + 198,8T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On a donc :

$T \text{ (K)}$	298	373	588	1160	1235	1380
$\Delta_r G_1^0 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-22,7				101,3	125,5
$\Delta_r G_2^0 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-378,1		-319,7	-194,3		-150,7

B2 - Récupération de l'argent

B2*a. La pression partielle de dioxygène vaut $P(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$.

B2*b. À l'air libre, la constante d'équilibre de l'oxydation de l'argent vaut $K^0 = \frac{p^0}{P(\text{O}_2)} = 5$. Comme $\Delta_r G_1^0 = -RT \ln K^0$, cette valeur est obtenue pour $T_1 = 427 \text{ K}$. Si $T < T_1$, alors l'affinité de la réaction est positive et l'argent est oxydé. Si $T > T_1$, alors l'affinité de la réaction est négative et l'oxyde d'argent se décompose.

B2*c. Sous la pression atmosphérique, en présence d'air sec, le quotient de réaction pour la réaction d'oxydation du plomb vaut $Q = \frac{p^0}{P(\text{O}_2)} = 5$. L'affinité chimique de la réaction d'oxydation du plomb vaut

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G_2^0(T_2) - RT \ln Q.$$

A.N. $\mathcal{A} = 133 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

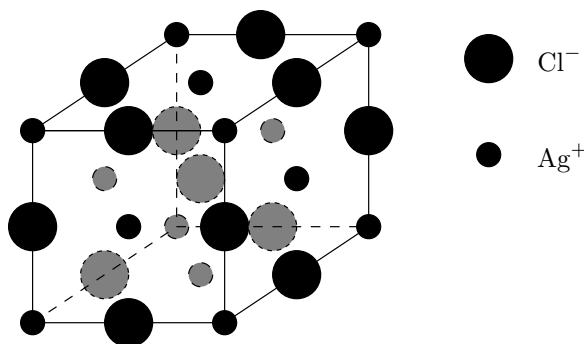
À cette température, le plomb est oxydé, mais pas l'argent. De plus les deux corps sont sous forme liquide. Comme l'oxyde de plomb liquide est moins dense que l'argent liquide, si les deux espèces sont non miscibles, on peut récupérer l'argent débarrassé du plomb au fond du récipient.

II / Verres photochromes

C. Le cristal de chlorure d'argent

C1*a. On a donc un ion Ag^+ aux nœuds d'un réseau cfc et un ion Cl^- dans tous les sites octaédriques du réseau cfc.

C1*b.



C1*c. On a donc $a = 2r(\text{Cl}^-) + 2r(\text{Ag}^+)$ d'où $r(\text{Ag}^+) = 97,5 \text{ pm}$.

C2*a. Type de site interstitiel : site tétraédrique du réseau cfc.

C2*b. Il y a 8 sites T par maille.

C2*c. Le nombre moyen de défauts est $n = 1,20 \cdot 10^{-6}$. Il y a donc très peu de défauts.

C2*d. Comme $-\frac{\Delta_f G_E^0}{RT} = -\frac{\Delta_f H_E^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_E^0}{R}$, et que $\Delta_f H_E^0 > 0$, le nombre de défauts augmente avec T . Le nombre de défauts augmente avec l'agitation thermique.

D. Aspects cinétiques

D1. On a donc :

$$\frac{d[\text{Cu}^{2+}(A)]}{dt} = -k_1[\text{Cu}^{2+}(A)] - k_3[\text{Cu}^{2+}(A)] \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{Cu}^{2+}(B)]}{dt} = k_1[\text{Cu}^{2+}(A)] - k_2[\text{Cu}^{2+}(B)] \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{Cu}^+]}{dt} = k_2[\text{Cu}^{2+}(B)] + k_3[\text{Cu}^{2+}(A)] \quad (3)$$

D2. L'équation (1) conduit à $[\text{Cu}^{2+}(A)] = A \exp(-(k_1 + k_3)t)$. L'équation (2) conduit alors à $[\text{Cu}^{2+}(B)] = B \exp(-k_2 t) + A' \exp(-(k_1 + k_3)t)$. On a donc $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{tot}} = D' \exp(-k_2 t) + D \exp(-(k_1 + k_3)t)$.

D3*a. La loi d'Arrhénius s'écrit $\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{E_A}{RT^2}$, i.e. $K = K_0 \exp(-\frac{E_A}{RT})$ si E_A est indépendant de T .

D3*b. Comme $\ln K$ est une fonction décroissante de $\frac{1}{T}$, la loi d'Arrhénius est bien vérifiée.

D3*c. À l'aide du graphe on détermine $E_{A(1+3)} = 5,2 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ et $E_{A(2)} = 3,5 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$. On a alors

$$E_{A1} \approx E_{A3} = 5,2 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}.$$

D3*d. Si l'on suppose que les constantes du graphe sont en s^{-1} , alors à 300 K, $k_1 + k_3 = 0,041 \text{ s}^{-1}$ et $k_2 = 0,027 \text{ s}^{-1}$. Le temps caractéristique des deux réactions est d'environ $\frac{1}{k}$, *i.e.* $\tau_1 = 24 \text{ s}$ et $\tau_2 = 37 \text{ s}$, ce qui est à peu près l'ordre de grandeur des verres photochromes.