

Cinétique - Théorie du complexe activé

SESSION 2012 (45min)

Les différentes parties sont largement indépendantes. On s'attachera à justifier précisément chaque réponse tout en restant concis.

Données numériques :

- $R = \mathcal{N}_A \times k_B = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- $k_B = 1,38.10^{-23} \text{ m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-2}.\text{K}^{-1}$
- $\mathcal{N}_A = 6,02.10^{23}$
- $h = 6,62.10^{-34} \text{ J.s}$

1 Conductivité d'un solide ionique d'iodure d'argent

On s'intéresse à la conductivité d'un solide ionique d'iodure d'argent (AgI). On cherche à faire le lien entre la conductivité et quelques grandeurs thermodynamiques associées au processus de conduction.

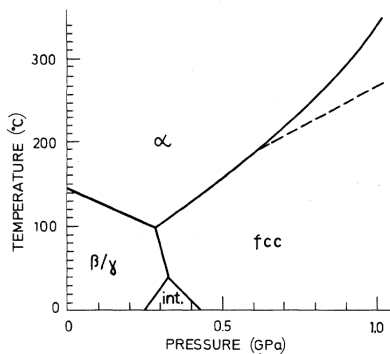


Figure 1 – Diagramme de phase de AgI.

1.1 Généralités

Dans la phase α de l'iodure d'argent, les ions iodures forment un réseau cubique centré. Les ions argents occupent les sites tétraédriques du réseau formé par les ions iodures. Cette phase est stable entre 147 et 555 °C.

1. Représenter le réseau des ions iodures.
2. Indiquer la position de l'un des sites tétraédriques de la maille. On pourra s'aider en représentant une maille adjacente à celle précédemment tracée.
3. Combien de sites tétraédriques totaux y-a-t-il dans la maille ? Combien doivent être occupés pour assurer l'électroneutralité du cristal ?
4. Quel est le mécanisme assurant la conduction au sein de ce cristal ? (Quelle est l'entité se déplaçant au sein du cristal et quelle est sa charge.)
5. Si tous les sites tétraédriques étaient occupés, pourrait-il y avoir le phénomène de conduction électronique ?

Conductivité

Pour un solide ionique, la relation liant la conductivité à la température est la suivante :

$$\sigma T = (\sigma T)_0 \exp \left(-\frac{\frac{1}{2}\Delta H_f + \Delta H_m}{k_B T} \right) \quad (1)$$

où

- σ est la conductivité de l'échantillon ;
- T est la température en kelvin ;
- ΔH_f est l'enthalpie de formation d'un défaut ;
- ΔH_m l'enthalpie de migration d'un défaut ;
-

$$(\sigma T)_0 = \frac{q^2 a^2 \alpha \nu N^{1/2} M^{1/2}}{k_B} \exp \left(\frac{\Delta S_f}{2k_B} + \frac{\Delta S_m}{k_B} \right) \quad (2)$$

- q est la charge de l'ion effectuant un saut ;
- a est la distance entre deux sites tétraédriques ;
- N est le nombre de sites par unité de volume ;
- M est le nombre de sites interstitiels par unité de volume ;
- ΔS_f est l'entropie de formation d'un défaut ;
- ΔS_m est l'entropie de migration d'un défaut ;

2 Grandeurs d'activation

6. Rappeler l'expression de la constante de vitesse k dans la théorie du complexe activé en fonction de constantes usuelles, de la température et de la grandeur $\Delta_r G^\ddagger$.
7. Pour AgI, quel est le mouvement spécial associé au processus de conduction ? (translation, vibration, rotation, autre)

Par analogie entre σ et k , faire le lien entre l'expression de la constante de vitesse dans le cadre de la théorie du complexe activé et celle de la conductivité fourni dans les équations (1) et (2) :

8. Définir une grandeur d'activation $\Delta^\ddagger G_\sigma = \Delta^\ddagger H_\sigma - T\Delta^\ddagger S_\sigma$ en fonction de ΔS_f , ΔS_m , ΔH_f , ΔH_m , et T d'une part.
9. De même, exprimer le facteur préexponentiel à l'aide de q , a , α , ν et T d'autre part.
10. Quelle est la différence principale entre le facteur préexponentiel déduit des formules (1) et (2) et celui donné dans le cadre de la théorie du complexe activé ?
11. Calculer la valeur de $\Delta^\ddagger H_\sigma$ en kJ.mol^{-1} et $(\sigma T)_0$ en $\text{K}.\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$.
12. Donner l'expression du volume d'activation $\Delta^\ddagger V_\sigma$ en fonction de $\Delta^\ddagger G_\sigma$ et P .

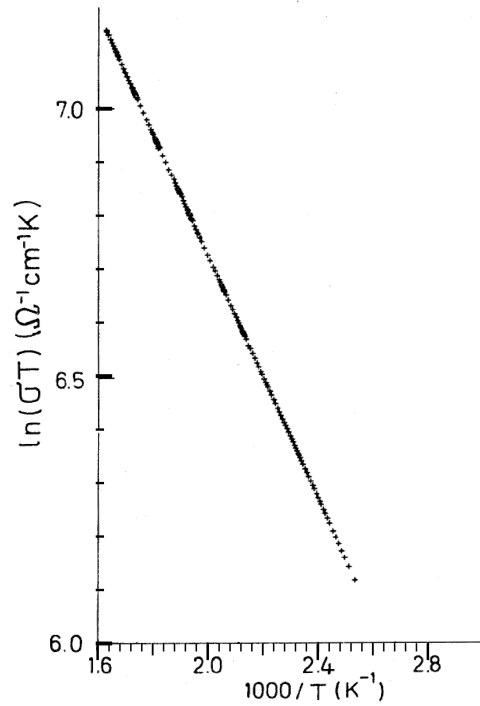


Figure 2 – Évolution de $\ln(\sigma T)$ en fonction de $1/T$ pour α -AgI à 0,27 GPa.

On peut écrire le volume d'activation sous la forme :

$$\Delta^\ddagger V = RT \left. \frac{\partial \ln R}{\partial P} \right|_T + RT\kappa\gamma \quad (3)$$

où

- R est la résistance de l'échantillon ;
- κ est la compressibilité isotherme ;
- γ est le paramètre de Grüneisen.

| T (°C) | $RT\kappa\gamma$ (cm ³ .mol ⁻¹) |
|----------|--|
| 187 | 0,26 |
| 250 | 0,30 |
| 320 | 0,34 |

Tableau 1 – Valeur du terme $RT\kappa\gamma$ à différentes températures.

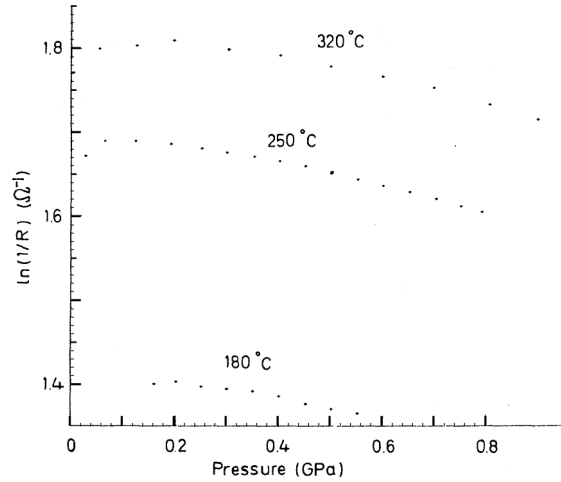


Figure 3 – Évolution de $\ln(1/R)$ en fonction de la pression à trois températures différentes.

13. Calculer le volume d'activation à une température. Commenter son signe.

Les auteurs ont également étudié la phase cubique centrée de AgI, le tracé de type Arrhénius est le suivant :

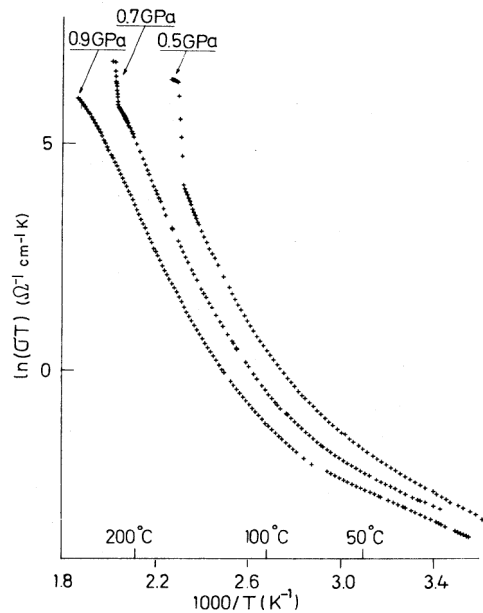


Figure 4 – Évolution de $\ln(\sigma T)$ en fonction de $1/T$ pour cfc-AgI à différentes pressions.

14. Peut-on exploiter directement la courbe à 0,9 GPa pour en déduire des grandeurs d'activation ? Si oui, expliquer comment, si non, expliquer comment simplifier son exploitation.
15. À 0,7 GPa et 0,5 GPa, on observe une discontinuité à haute température, quel est le phénomène à l'origine de cette discontinuité.