

Concours X - ESPCI - ENS Corrigé de l'épreuve chimie A

1. Détermination du mécanisme réactionnel pour une réaction d'échange de ligand

1. (2) La loi d'Arrhenius :

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}}$$

avec A le facteur préexponentiel de même dimension que la constante de vitesse, E_A l'énergie d'activation en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, R la constante des gaz parfaits et T la température (en kelvin).

La loi d'Arrhenius est une loi empirique, qui propose une modélisation de données expérimentales en définissant l'énergie d'activation. Elle ne donne pas d'interprétation physique de celle-ci, ni du facteur préexponentiel. La théorie de l'état de transition, à l'origine de la formule d'Eyring, propose une détermination théorique de la constante de vitesse à partir du mécanisme en connaissant les caractéristiques de l'état de transition et des réactifs. Les grandeurs que la formule d'Eyring fait intervenir sont des constantes fondamentales ou des grandeurs (entropie et enthalpie d'activation) explicitement définies à partir de la connaissance du mécanisme, et non des paramètres déterminés empiriquement. La modélisation de résultats expérimentaux basée sur la formule d'Eyring permet d'accéder à ces grandeurs d'activation et donc à des informations sur l'état de transition tandis que la détermination de l'énergie d'activation de la loi d'Arrhenius ne permet pas d'accéder directement à des informations mécanistiques.

2. (2) La relation (1) donne :

$$\ln\left(\frac{kh}{k_B T}\right) = -\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}$$

avec $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ on obtient :

$$\ln\left(\frac{kh}{k_B T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

Une régression linéaire de $\ln\left(\frac{kh}{k_B T}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ permet donc de déduire de la pente a la valeur de ΔH^\ddagger et de l'ordonnée à l'origine b la valeur de ΔS^\ddagger :

$$\Delta H^\ddagger = -a \cdot R \quad \text{et} \quad \Delta S^\ddagger = b \cdot R$$

3. (2) Ligne 15 :

$$y = np \cdot \log(h * k / (k_B * T))$$

Ligne 18 :

$$a, b = np \cdot \text{polyfit}(x, y, 1)$$

4. (2) On propose, en plus du calcul des grandeurs demandé, d'afficher leur valeur :

```
DeltaHactivation = -R * a / 1000
print('Enthalpie d'activation : ', DeltaHactivation, ' kJ/mol')
DeltaSactivation = R * b
print('Entropie d'activation : ', DeltaSactivation, ' J/mol/K')
```

5. (2) S'il y a coexistence des trois mécanismes proposés, la vitesse globale de réaction s'écrit :

$$v = v_A + v_D + v_I = k_A[M][H_2O] + k_D[M] + k_I[M][H_2O]$$

L'eau est le solvant et n'est pas consommée au cours de la réaction, sa concentration est constante et égale à $[H_2O]_0$ et la loi de vitesse peut alors s'écrire $v = k_{app}[M]$ avec :

$$k_{app} = (k_A + k_I) [H_2O]_0 + k_D$$

6. (3) Dans le cas du mécanisme associatif, l'état de transition (correspondant à une seule entité) est plus contraint que les deux réactifs distincts. Le nombre de micro-états accessibles pour l'état de transition est plus faible que celui des réactifs, l'entropie molaire de l'état de transition est donc inférieure à la somme des entropies molaires des deux réactifs et l'entropie d'activation devrait donc être fortement négative.

Dans le cas du mécanisme dissociatif, par le même raisonnement, on attend une entropie d'activation fortement positive.

Dans le cas du mécanisme concerté, il y a deux réactifs distincts mais l'état de transition présente plus de micro-états accessibles que celui du mécanisme associatif : en effet, deux liaisons sont lâches dans cet état de transition. On attend une entropie d'activation faible en valeur absolue.

7. (3) D'après la relation (2) :

$$\Delta V^\ddagger = \left(\frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial P} \right)_T$$

Avec la formule d'Eyring (1) :

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln \left(\frac{kh}{k_B T} \right)$$

On en déduit :

$$\Delta V^\ddagger = -RT \left(\frac{\partial \ln \frac{kh}{k_B T}}{\partial P} \right)_T$$

En supposant le volume d'activation indépendant de la pression, cette expression s'intègre en :

$$\Delta V^\ddagger \times P + b = -RT \ln \frac{kh}{k_B T}$$

avec b une constante (à T donnée).

$$\ln \frac{kh}{k_B T} = -\frac{P \Delta V^\ddagger}{RT} + b'$$

avec b' une constante (à T donnée).

En mesurant k à différentes pressions (à T fixée), on peut donc accéder au volume d'activation en modélisant par régression linéaire $\ln \frac{kh}{k_B T}$ en fonction de la pression. Si on note a' la pente de la droite modèle :

$$\Delta V^\ddagger = -\frac{RT a'}{P}$$

8. (2) Dans le mécanisme associatif, ℓ_2 diminue d'abord sans variation de ℓ_1 , puis ℓ_1 augmente sans variation de ℓ_2 . Il s'agit donc des mécanismes passant par les points A ou C. De plus, le volume molaire de l'état de transition est inférieur à la somme des volumes molaires des réactifs, ce qui implique un volume d'activation négatif (signe cohérent avec l'entropie d'activation négative). Cela correspond donc au passage par le point C, avec un volume d'activation de $-13,5 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La coordonnée de réaction CR_1 correspond donc à la diminution de ℓ_2 et CR_2 à l'augmentation de ℓ_1 . On en déduit que le mécanisme dissociatif (augmentation de ℓ_2 puis diminution de ℓ_1) correspond au passage par le point A, et que le mécanisme concerté (variation de ℓ_1 et de ℓ_2 simultanément) correspond au passage par le point B.

9. (2) Pour le mécanisme dissociatif, la libération d'une molécule d'eau entre le réactif et l'état de transition correspond à un volume d'activation de l'ordre de grandeur du volume molaire de l'eau ($18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). De même avec le signe opposé pour l'association d'une molécule d'eau dans le mécanisme associatif.
10. (2) Pour Al^{3+} et Ga^{3+} , on s'approche d'un mécanisme dissociatif, tandis que pour In^{3+} on s'approche d'un mécanisme associatif.
11. (1) L'entropie d'activation positive est cohérente avec le mécanisme dissociatif pour Al^{3+} .
12. (1) L'ion In^{3+} est beaucoup plus gros que les deux autres ions étudiés, ce qui peut permettre l'association d'une molécule d'eau supplémentaire dans la sphère de coordination de l'ion.

2. Intermédiaire réactionnel et compréhension de la nature des interactions orbitales

13. (2) Le diagramme d'orbitales moléculaires du dihydrogène est représenté ci-dessous :

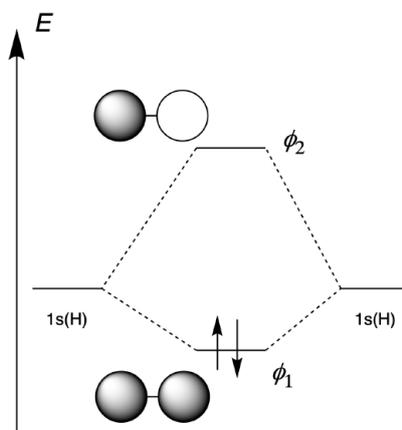


Figure 1: Diagramme d'orbitales moléculaires du dihydrogène.

14. (2) Une réflexion par rapport au plan xOz échange les deux atomes d'hydrogène. ϕ_1 est donc symétrique par rapport à ce plan et ϕ_2 antisymétrique du fait des signes opposés des deux coefficients des orbitales atomiques $1s$ dans ϕ_2 .

15. (2) Tableau des symétries des orbitales d du nickel par rapport au plan xOz :

$d_{x^2-y^2}$	d_{yz}	d_{xy}	d_{xz}	d_{z^2}
S	AS	AS	S	S

16. (2) Symétrie des orbitales du fragment BP_1P_2 par rapport au plan xOz :

ϕ_3	ϕ_1	ϕ_5
S	AS	S

17. (5) Si le plan xOz est plan de symétrie d'une orbitale et plan d'antisymétrie d'une autre, le recouvrement entre ces deux orbitales est nul. D'autres recouvrements sont nuls, comme par exemple entre d_{xz} et ϕ_1 ou entre d_{xy} et ϕ_2 .

	$d_{x^2-y^2}$	d_{yz}	d_{xy}	d_{xz}	d_{z^2}
ϕ_1	✓ (Faible)	0	0	0	✓
ϕ_2	0	✓	0	0	0
ϕ_3	✓	0	0	✓	✓
ϕ_4	0	✓	✓	0	0
ϕ_5	✓	0	0	✓	✓

18. (3) Caractéristiques des recouvrements :

	$d_{x^2-y^2}$	d_{yz}	d_{xy}	d_{xz}	d_{z^2}
ϕ_1	Axial (faible)	0	0	0	Axial
ϕ_2	0	Latéral	0	0	0

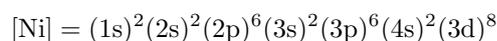
ϕ_1 est une orbitale occupée, le dihydrogène se comporte comme un nucléophile dans les interactions mettant en jeu cette orbitale. ϕ_2 est une orbitale vacante, le dihydrogène se comporte comme un électrophile dans les interactions mettant en jeu cette orbitale.

19. (2) Ψ_1 est l'OM liante issue de l'interaction entre ϕ_2 et d_{yz} . Ψ_3 est issue de l'interaction liante entre d_{xz} et Ψ_5 .

Caractère liant (L), non liant (NL) ou antiliant (AL) de l'interaction entre le nickel et le dihydrogène pour toutes les OM données :

Ψ_1	Ψ_2	Ψ_3	Ψ_4	Ψ_5	Ψ_6
L	NL	NL	NL	NL	NL

20. (1) L'OM Ψ_1 , de caractère antiliant pour la liaison H – H, est occupée. Cela affaiblit la liaison H – H et augmente sa longueur.
21. (2) Configuration électronique de l'atome de nickel dans son état fondamental :



Si tous les 10 électrons du diagramme d'orbitales moléculaires peuvent être attribués au nickel, il est donc au nombre d'oxydation zéro.

22. (2) Le mécanisme 1 se déroule en une seule étape, avec rupture de la liaison $\text{H}_a - \text{H}_b$ (augmentation de sa longueur) et création de la liaison $\text{B} - \text{H}_b$ (diminution de sa longueur) au cours de cette étape. Le mécanisme 2 se déroule en deux étapes. Dans l'intermédiaire réactionnel Int, la longueur de la liaison $\text{H}_a - \text{H}_b$ est quasiment identique à la longueur observée dans le réactif 1. C'est au cours de la deuxième étape que cette liaison est rompue (passage de Int à 2). La longueur de la liaison $\text{B} - \text{H}_b$ diminue dans les deux étapes du mécanisme 2.
23. (2) Mécanisme 1 : en une seule étape, rupture de la liaison $\text{H}_a - \text{H}_b$, migration de H_b qui s'insère dans une liaison $\text{B} - \text{Ni}$. On peut voir ce déplacement comme une rotation de H_b autour de l'atome de nickel car la liaison $\text{Ni} - \text{H}_b$ ne change presque pas de longueur entre **1** et **2**.
- Mécanisme 2 : dans la première étape, la molécule de dihydrogène tourne autour de l'atome de nickel sans rupture de la liaison $\text{H}_a - \text{H}_b$ de manière à rapprocher H_b du bore. Dans la deuxième étape, H_b continue à se rapprocher du bore mais H_a tourne dans l'autre sens autour de l'atome de nickel avec rupture de la liaison $\text{H}_a - \text{H}_b$.
24. (1) Il s'agit d'une addition oxydante.

3. Contrôle de la cinétique des purines nucléosides phosphorylases

3.I. Structure de l'enzyme et interactions avec le substrat

25. (3) En considérant la nature de la chaîne latérale et en s'appuyant sur la figure 24 de l'annexe, on peut proposer l'identification suivante :

position	acide aminé
86	histidine
200	phénylalanine
201	acide glutamine

26. (3) Grâce aux pK_a successifs des acides aminés fournis figure 24 de l'annexe, l'état de protonation majoritaire à $\text{pH} = 7$ de chacune des chaînes latérales des acides aminés aux positions 86, 200 et 201 par la figure ci-dessous :

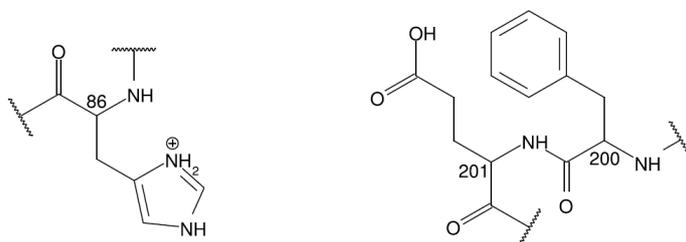


Figure 2: État de protonation des acides aminés.

27. (1) Les acides aminés aux positions 86, 200 et 201 peuvent établir avec le substrat inosine des interactions de van der Waals et des interactions par liaison hydrogène.

3.II. Synthèse d'un inhibiteur des enzymes de type PNP

28. (6) La correspondance des étapes (A-F) du schéma rétrosynthétique donné en figure 12 aux conditions opératoires 1) à 6) est donnée dans le tableau ci-dessous :

étape du schéma rétrosynthétique	conditions opératoires
A	6
B	4
C	2
D	5
E	1
F	3

29. (5) Les conditions opératoires proposés dans la séquence réactionnelle mettent en jeu une transacétalisation avec le 2,2-diméthoxypropane. On peut proposer de réaliser cette transformation en utilisant un excès de propanone et l'APTS en tant que catalyseur. Le mécanisme rendant compte de la formation de 7 est représenté ci-dessous :

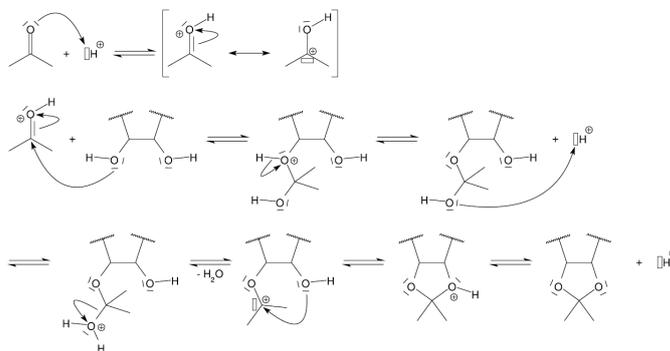


Figure 3: Mécanisme de la transacétalisation.

30. (4) En assimilant l'ion tétrahydroaluminate à un ion hydruure, le mécanisme schématique de la transformation 7 → 6 est donné ci-dessous :

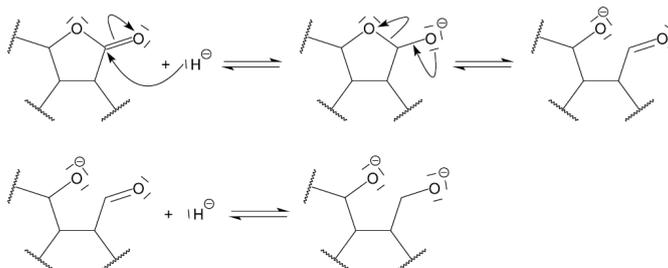


Figure 4: Mécanisme de la réduction.

Une hydrolyse acide, dans des conditions non précisées dans la séquence fournie, donne le produit 6.

31. (2) L'équation de la réaction modélisant la transformation 6 → 5 s'écrit :

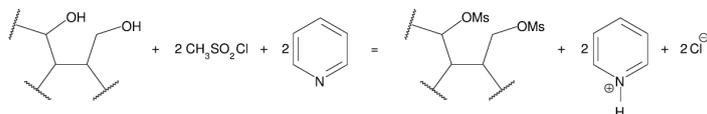
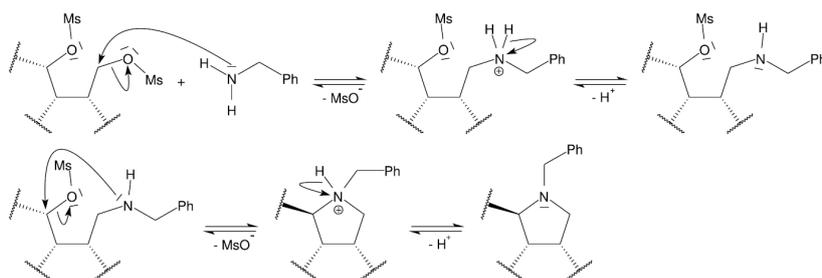


Figure 5: Transformation 6 → 5.

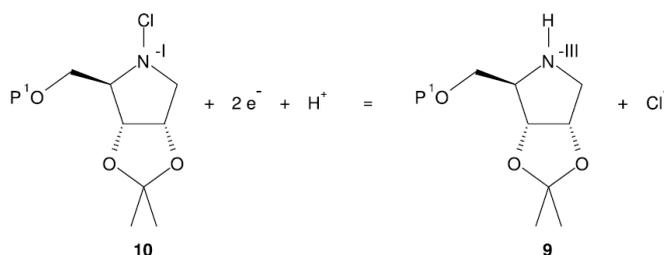
Il ne faut pas opérer en milieu acide lors de cette étape pour éviter l'hydrolyse des fonctions créées.

32. (4) Pour le mécanisme réactionnel de la transformation 5 → 4 le plus probable on peut proposer :



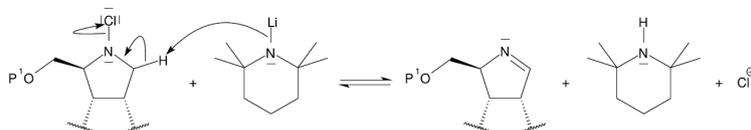
On évite sûrement le milieu acide pour éviter de protonner l'amine et la rendre moins nucléophile.

33. (2) La demi-équation d'échange électronique mettant en jeu 9 et 10 s'écrit :

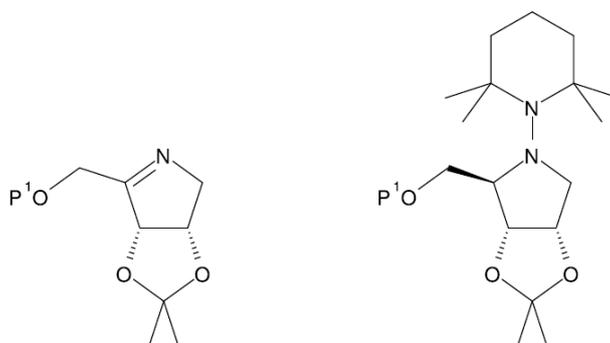


10 est donc l'oxydant du couple alors que 9 en est le réducteur.

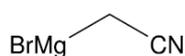
34. (4) En se plaçant à basse température, on se place en contrôle cinétique, la base arrachera donc l'atome d'hydrogène le plus accessible, le mécanisme réactionnel limite le plus probable de la β -élimination 10 → 11 est représenté ci-dessous :



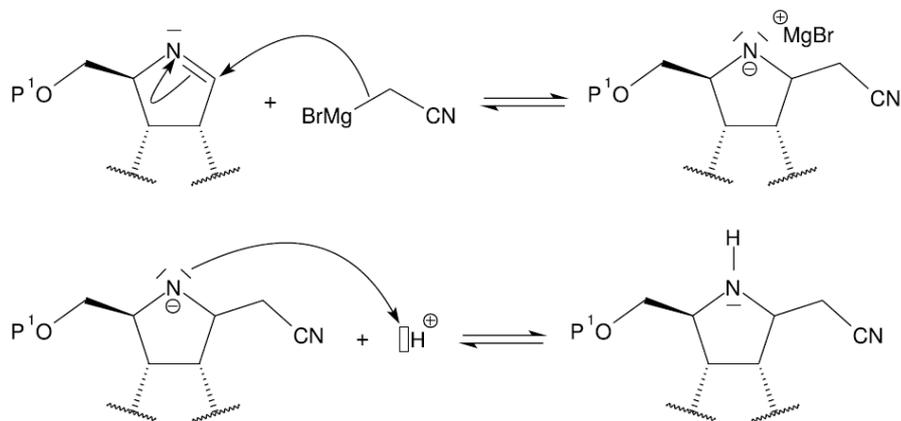
35. (2) Deux produits indésirables qui pourraient se former lors de l'étape 10 → 11 ont pour structure :



36. (5) En considérant que la fonction imine C = N possède une réactivité analogue à celle d'un dérivé carbonylé, un réactif unique utilisable pour synthétiser l'espèce 12 à partir de l'imine 11 pourrait être l'organomagnésien mixte représenté ci-dessous :



Le mécanisme réactionnel rendant compte de la formation de **12** à partir de ce réactif s'écrit :



37. (3) En se restreignant, pour plus de lisibilité aux atomes liés directement aux atomes de carbones C₃ et C₄, la représentation de Newman de l'imine **11** selon l'axe C₃ → C₄ est représentée ci-dessous :

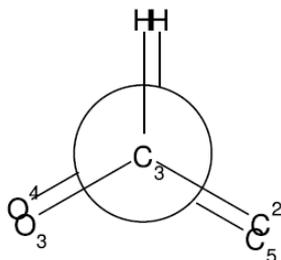


Figure 6: Représentation de Newman de l'imine **11**.

38. (2) Pour justifier la stéréochimie du centre stéréogène généré lors de la formation de l'espèce **12**, on peut considérer que l'organomagnésien mixte proposé à la question 36. approche, pour des raisons de gêne stérique, par l'avant du cycle, la liaison C – O se trouvant vers l'arrière du cycle.

On trouvera ci-dessous le classement selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog des substituants du centre stéréogène créé lors de la formation de l'espèce **12** :

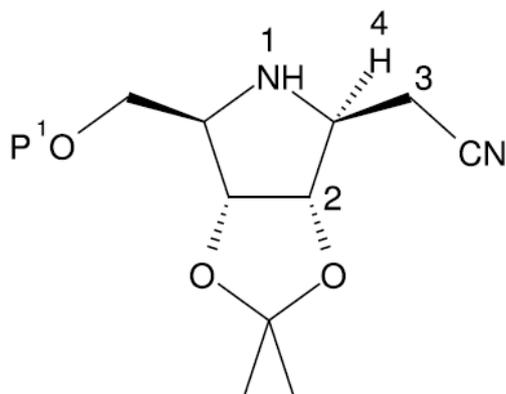


Figure 7: Classement des substituants du centre stéréogène.

Les 3 substituants de plus forte priorité se succèdent par priorité décroissante dans le sens anti-horaire le substituant de plus faible priorité se trouvant en arrière du plan, le descripteur stéréochimique du centre stéréogène est donc (*S*).

39. (2) En envisageant la déconnexion représentée ci-dessous à gauche :

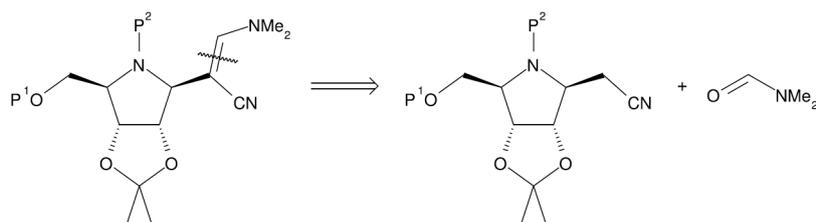


Figure 8: Déconnexion.

et en s'aidant de l'indication de l'énoncé ("le groupe nitrile confère des propriétés analogues à celles d'un groupe carbonyle, les propriétés acido-basiques en particulier"), on peut proposer de former l'espèce **14** par addition nucléophile de l'anion issu de **14** (par action d'une base forte comme le LDA) sur le *N,N*-diméthylformamide représenté ci-dessus à gauche suivie de l'analogie d'une crotonisation.

40. (5) Pour la transformation **13** → **14**, on peut proposer le mécanisme suivant :

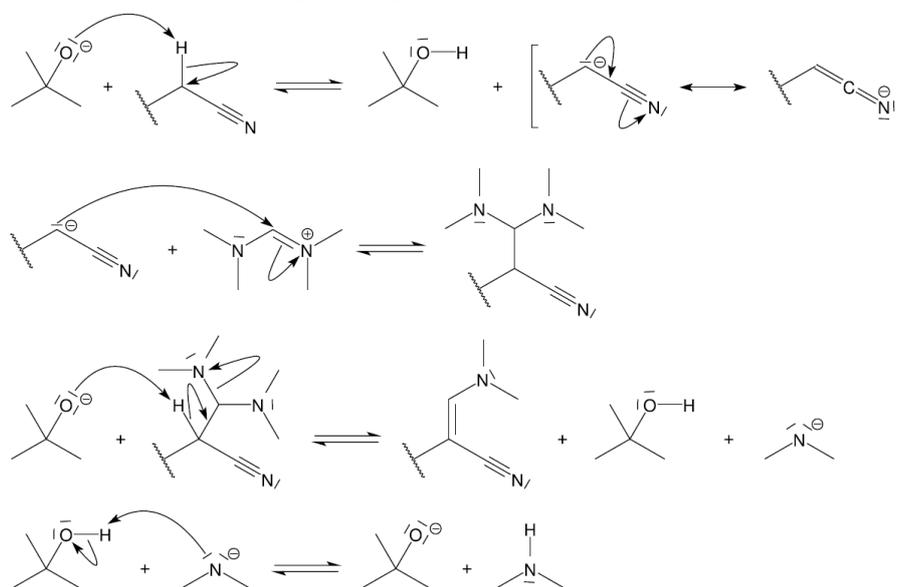
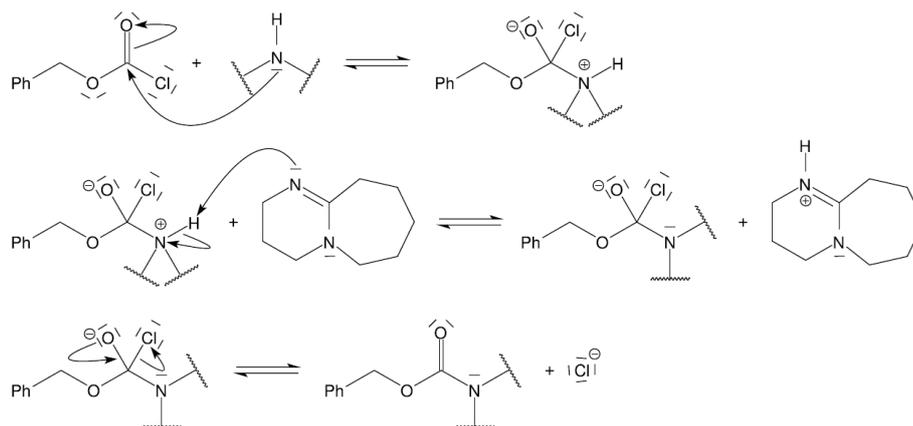


Figure 9: Mécanisme de la transformation **13** → **14**.

Le DMF est un solvant polaire, non protogène et dispersant qui favorise donc la formation de la paire d'ions à partir du réactif **19**.

41. (5) Le mécanisme réactionnel correspondant à l'action de CbzCl_s sur la composé **15** est représenté ci-dessous :



La structure du produit obtenu est donc la suivante :

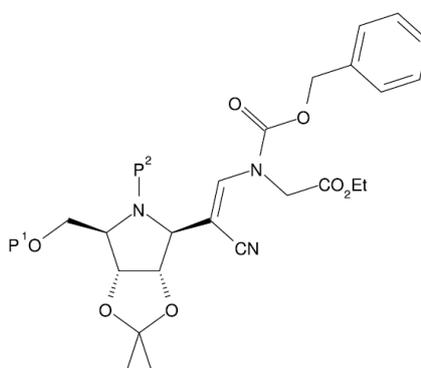


Figure 10: Structure du produit obtenu.

42. (5) Pour montrer que les signatures spectroscopiques du composé **16** fournies dans les tableaux 4 et 5 sont compatibles avec la structure proposée, attribuons les différents signaux :

- En spectroscopie de RMN :

δ (ppm)	intégration	multiplicité	couplage avec ...	attribution
7,00	1 H	singulet		H ₀
5,54	2 H	singulet large		2H ₁₀
4,19	2 H	quadruplet	3H – CH ₃	–CH ₂ – CH ₃
1,42	6 H	singulet		3H ₁₁ et 3H ₁₂
1,22	3 H	triplet	2H – CH ₂ –	–CH ₂ – CH ₃

- En spectroscopie IR :

δ (ppm)	intensité	attribution
3422	moyenne	vibration élongation liaison N – H
3374	moyenne	vibration élongation liaison N – H
3086 – 2867	moyenne	vibration élongation liaison C – H
1722	forte	vibration élongation liaison C = O
1478	forte	vibration élongation liaison C = C
1190	faible	vibration élongation liaison C – O
1022	faible	vibration élongation liaison C – C

43. (1) La transformation **16** → **17** se produisant dans les mêmes conditions que la réaction d'hydrogénation d'un alcène en catalyse hétérogène, on utilisera le dihydrogène gazeux comme réactif et on conduira la transformation en présence d'un catalyseur comme le palladium sur charbon ou le nickel de Raney.
44. (2) Le groupe protecteur P¹ est mis en place au début de la séquence réactionnelle pour empêcher que le groupe hydroxyle ne réagisse avec la N-chlorosuccinimide lors de la transformation **1** → **2**.

Le groupe protecteur P^2 est mis en place pour empêcher que l'amine secondaire ne réagisse avec l'espèce **19** utilisée pour réaliser la transformation **13** \rightarrow **14**.

45. (2) Le groupe protecteur P^1 doit être stable vis-à-vis de l'action des ions amidures, d'un organomagnésien mixte et du dihydrogène en catalyse hétérogène. Le seul groupe qui convient est donc le groupe tertbutyldiméthylsilyle - TBS. Le groupe protecteur P^2 doit être stable en milieu modérément acide et vis-à-vis de l'action du dihydrogène en catalyse hétérogène. Le groupe benzoyle -Bz convient (on peut également envisager le groupe fluorénylméthoxycarbonyle Fmoc).
46. (2) Les groupes protecteurs - TBS et -Bz peuvent être retirés en milieu basique. Le cétal cyclique peut être hydrolysé en milieu acide pour retrouver le diol.
47. (4) Le schéma de Lewis de l'espèce H_3BSMe_2 est donné ci-dessous :

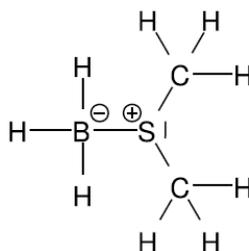


Figure 11: Schéma de Lewis de H_3BSMe_2 .

L'atome de bore est du type AX_4E_0 , la géométrie locale de cet atome est donc tétraédrique. L'atome de soufre est du type AX_3E_1 , l'environnement électronique de cet atome est donc tétraédrique et comme il porte un doublet non liant, sa géométrie locale est pyramidale à base triangulaire.

48. (2) Par analogie avec la réactivité du borane sur les alcènes, l'intermédiaire réactionnel qui permet de rendre compte de la réduction **20** \rightarrow **21** est représenté ci-dessous.

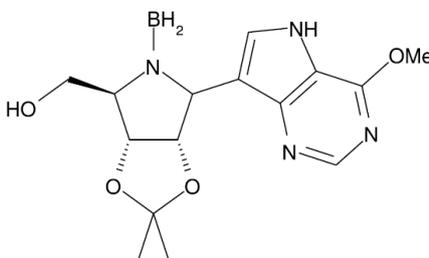


Figure 12: Intermédiaire réactionnel.

Pour des raisons de gêne stérique, le groupement BH_2 se fixe sur l'atome le moins encombré.

49. (2) L'action des donneurs d'hydrure sur **20** se fait sous contrôle cinétique : il y a approche sur la face la moins encombrée de **20** menant à la formation de **21 α** ce qui est d'autant plus vrai que le donneur d'hydrure est encombré. L'obtention majoritaire de **21 β** lors de l'action de l'espèce H_3BSMe_2 s'explique par l'établissement d'une interaction entre l'atome d'oxygène de l'acétal et l'atome de bore du borane qui favorise la réaction sur la face arrière plus encombrée.

4. Importance de la structure et de la morphologie pour des batteries au lithium

50. Pour déterminer la population du motif $TiNb_2O_7$ de la maille représentée, on peut, par exemple, décompter les nombres d'entités titane :

$$Z_{Ti} = 2 + 8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{4} = 6$$

La population Z du motif $TiNb_2O_7$ est égale à 6.

51. (4) Le volume du parallélépipède s'écrit :

$$V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$$

La masse volumique de la maille est donnée par :

$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{ZM_{\text{TiNb}_2\text{O}_7}}{N_A abc \frac{\sqrt{3}}{2}}$$

On obtient $\rho = 4126 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Remarque : Pour démontrer la formule du volume d'un parallélépipède défini par trois vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} , nous utilisons le produit vectoriel et le produit scalaire.

Le produit vectoriel de deux vecteurs \vec{b} et \vec{c} est un vecteur $\vec{b} \times \vec{c}$ qui est perpendiculaire au plan défini par \vec{b} et \vec{c} . La norme de ce vecteur est égale à l'aire du parallélogramme formé par \vec{b} et \vec{c} :

$$\|\vec{b} \times \vec{c}\| = \|\vec{b}\| \|\vec{c}\| \sin(\theta)$$

où θ est l'angle entre \vec{b} et \vec{c} .

Le produit scalaire de \vec{a} avec le vecteur $\vec{b} \times \vec{c}$ donne le volume du parallélépipède. Ce produit scalaire est défini comme :

$$\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = \|\vec{a}\| \|\vec{b} \times \vec{c}\| \cos(\phi)$$

où ϕ est l'angle entre \vec{a} et $\vec{b} \times \vec{c}$.

En combinant les deux étapes précédentes, le volume V du parallélépipède est :

$$V = \|\vec{a}\| \|\vec{b}\| \|\vec{c}\| \sin(\theta) \cos(\phi)$$

Pour une maille monoclinique, $\theta = \beta$ (l'angle entre \vec{b} et \vec{c}) et $\phi = 90^\circ$ (car \vec{a} est perpendiculaire au plan défini par \vec{b} et \vec{c}), donc $\cos(\phi) = 1$.

Ainsi, la formule se simplifie en :

$$V = \|\vec{a}\| \|\vec{b}\| \|\vec{c}\| \sin(\beta)$$

Ce qui est équivalent à :

$$V = a \times b \times c \times \sin(\beta)$$

52. (2) Sur le plan thermodynamique, on constate que le système pour lequel le lithium est inséré dans un site T2_R et T2_C possède une énergie inférieure au système pour lequel le lithium est inséré dans un site T1_A. La migration à travers un canal T1 est donc plus favorable d'un point de vue thermodynamique.

Sur le plan cinétique, la barrière d'énergie correspondant à la migration à travers le canal T1 est supérieure à la barrière énergétique correspondant à la migration à travers le canal T2. La migration à travers le canal T2 sera donc plus rapide.

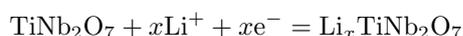
53. (1) Pour les deux canaux, la barrière énergétique est plus grande pour les autres cations que le lithium, ainsi la migration des cations Mg²⁺, Na⁺ et K⁺ à travers la structure sera plus lente que la migration du cation Li⁺, il paraît donc peu favorable d'utiliser d'autres cations que le lithium en utilisant l'oxyde TiNb₂O₇.

54. (2) Considérons les profils énergétiques pour la progression des cations Li^+ , Na^+ et K^+ dans le canal T1. Le rayon r du cation supposé sphérique que l'on peut placer à l'intérieur de la cavité aux plans des atomes d'oxygène sans déformer la structure est donné par :

$$r = \frac{d(\text{O}_2\text{O}_6) - 2R(\text{O}^{2-})}{2} = 39 \text{ pm}$$

L'énergie de l'état de transition sera d'autant plus importante que la déformation de la structure sera grande lors du passage du cation, ainsi la déformation sera minimale pour le cation lithium qui a le rayon ionique le plus petit (76 pm) et maximale pour le cation potassium qui a le rayon ionique le plus grand (140 pm). Pour le cation magnésium, de rayon ionique plus faible que le cation lithium, on peut envisager que l'énergie supérieure de l'état de transition s'explique par des interactions électrostatiques plus défavorables avec les cations titane et niobium de la structure.

55. (2) Pendant l'impulsion le lithium s'insère dans les canaux à la surface de l'électrode puis pendant la relaxation il diffuse dans le cœur de l'électrode pour homogénéiser celle-ci. La courbe 22a correspond donc à des cycles successifs de charge par insertion. On peut proposer que le saut de potentiel est lié à la chute ohmique dans la cellule. On peut donc réduire la hauteur de ces sauts en augmentant la conductivité de l'électrolyte ou en diminuant la distance entre les électrodes.
56. (2) La demi-équation d'oxydoréduction dans le sens correspondant à l'insertion du lithium s'écrit :



57. (1) L'électrode à base d'oxyde se comporte donc comme une cathode lors des expériences d'insertion du lithium.
58. (2) Lors d'une situation d'impulsion, le potentiel de l'électrode étudiée diminue, cela correspond, d'après la figure 22 b) à une charge, le dispositif électrochimique se comporte donc comme un électrolyseur. Au contraire, lors d'une situation de relaxation, le potentiel de l'électrode étudiée augmente, cela correspond, d'après la figure 22 b) à une décharge, le dispositif électrochimique se comporte donc comme une pile.
59. (2) Lors de l'extraction d'un cation lithium le coefficient de diffusion est multiplié par 10 alors que lors de l'insertion d'un cation lithium le coefficient de diffusion est divisé par 100, l'oxyde TiNb_2O_7 semble donc être un bon matériau pour constituer la borne négative en fonctionnement en mode «pile».
60. (1) Il est attendu que le coefficient de diffusion diminue lors de l'insertion de cations lithium, en effet les répulsions électrostatiques vont gêner l'insertion d'autres cations lithium.
61. (3) La relation liant l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ et le potentiel d'oxydoréduction E s'écrit dans le cas d'un échange d'un électron :

$$\Delta_r G = -FE$$

or les grandeurs de réaction sont liés par la relation :

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$$

On a donc :

$$\Delta_r H - T\Delta_r S = -FE$$

ce qui donne bien, en dérivant par rapport à la température la pression étant constante :

$$\Delta_r S = F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

en considérant que l'enthalpie et l'entropie de réaction sont indépendantes de la température.

62. (1) L'insertion d'un cation lithium s'accompagnant d'une diminution du nombre de micro-états accessibles, on s'attend à ce que l'entropie standard de réaction soit négative.

63. (2) L'intensité du courant à appliquer pour charger totalement en 1 h une batterie ayant une capacité de 10000 C est donnée par :

$$I = \frac{Q}{\Delta t}$$

on obtient $I = 2,8$ A. Il s'agit d'une valeur raisonnable lorsque l'on considère l'intensité du courant débité par un chargeur de téléphone portable (de l'ordre de 5 A).

64. (3) La quantité d'électrons mise en jeu est donnée par :

$$n_e = \frac{Q}{F}$$

il s'agit également de la quantité d'ions lithium à insérer dans l'oxyde TiNb_2O_7 . En considérant que l'on se limite à 3 ions lithium par motif TiNb_2O_7 , la masse d'oxyde à utiliser pour fabriquer une batterie ayant une capacité de 10000 C est donnée par :

$$m = \frac{Q}{3F} M_{\text{TiNb}_2\text{O}_7}$$

Le calcul donne $m = 11,9$ g. Ce qui correspond à un volume de $2,89 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ soit $2,89 \text{ cm}^3$.

65. (1) L'ordre de grandeur de la capacité d'une batterie de portable est de 3000 mAh, soit environ 10000 C, ce qui justifie la valeur utilisée dans le sujet. Il semble donc pertinent d'utiliser une batterie à base d'oxyde TiNb_2O_7 , puisque tant la masse à utiliser (11,9 g) que le volume correspondant ($2,89 \text{ cm}^3$) d'oxyde à utiliser sont relativement faibles.