



## Composition d'une céramique supraconductrice

Parmi les matériaux supraconducteurs, les céramiques supraconductrices de formule brute générale  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  figurent parmi les plus étudiées. Ces solides ioniques contiennent des anions oxydes  $\text{O}^{2-}$ , des cations yttrium  $\text{Y}^{3+}$  et baryum  $\text{Ba}^{2+}$ , ainsi que des cations  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{3+}$  en proportions variables. Le but du problème est de déterminer ces proportions et la composition de la céramique.

### Données

$$E^\circ(\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}) = 2,30 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,17 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}_2\text{O}_{3(s)}/\text{CuO}_{(s)}) = 2,44 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{I}_{2(aq)}/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$$

Produit de solubilité

$$pK_s(\text{CuI}_{(s)}) = 12$$

Masses molaires ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$$Y = 88,9 ; \text{Ba} = 137,3 ; \text{Cu} = 63,5 ; \text{O} = 16,0$$

- Étude du comportement du cuivre en solution.* Le diagramme potentiel-pH du cuivre, relatif aux espèces  $\text{Cu}_{(s)}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ ,  $\text{CuO}_{(s)}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$  et  $\text{Cu}_2\text{O}_{3(s)}$  est disponible grâce au logiciel Graphe2D. Il a été tracé pour une concentration totale en espèces dissoutes de  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
  - Attribuer à chacune des espèces son domaine de prédominance ou d'existence. Qu'y-a-t-il de particulier pour une des espèces ?
  - Tracer, sur ce diagramme, la droite représentant les variations du potentiel du couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (la pression en  $\text{O}_2$  sera prise égale à 1 bar).
  - Quelle réaction doit-on observer quand on introduit des ions  $\text{Cu}^{3+}$  en solution aqueuse de  $\text{pH} = 0$  ? Cette réaction n'est pas observée à froid. Comment interpréter ce phénomène ?
- Détermination expérimentale de la composition du supraconducteur.* Cette détermination s'effectue en réalisant les deux expériences suivantes (on admettra que les éléments autres que le cuivre ne sont pas concernés par ces réactions).
  - Expérience 1 :* 178 mg de solide supraconducteur sont dissous à **chaud** dans 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique molaire (de  $\text{pH} = 0$ ). On ajoute ensuite un excès d'iodure de potassium. On observe alors la formation d'un précipité d'iodure cuivreux  $\text{CuI}_{(s)}$  et l'apparition de diiode  $\text{I}_2$ . Il faut verser 26,7 mL d'une solution de thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  de concentration  $0,0300 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  pour doser le diiode formé.
  - Expérience 2 :* On réalise exactement la même dissolution, à **froid**, puis le même dosage. Il faut verser cette fois 35,6 mL de la même solution de thiosulfate pour doser le diiode formé.
  - En utilisant la **question 1**, indiquer sous quelle(s) forme(s) se trouve le cuivre après dissolution du solide supraconducteur, dans chacune des deux expériences.
  - Écrire la(les) réaction(s) se produisant lorsqu'on ajoute un excès d'iodure de potassium, dans chacune des deux expériences (on admettra que le diiode est totalement dissous en solution). On calculera le nombre d'oxydation de Cu dans l'iodure cuivreux  $\text{CuI}_{(s)}$ .
  - Calculer les constantes d'équilibre des réactions précédentes.
  - Écrire la réaction de dosage entre le diiode et le thiosulfate.
  - Déterminer la quantité totale d'ions cuivre dans l'échantillon solide utilisé, puis les quantités d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{3+}$ . En déduire la valeur de  $x$  dans la formule brute  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ .

**Il sera accordé une grande importance aux qualités d'exposition. Le candidat est invité, dès le début de son passage au tableau, à présenter le sujet préparé de manière ordonnée et argumentée.**