

SESSION 2013

AGRÉGATION
CONCOURS EXTERNE

Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : PHYSIQUE

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.

De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.

NB : *La copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.*

Tournez la page S.V.P.

CHIMIE ET LUMIÈRE

L'épreuve de chimie aborde l'étude de l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière.

– Les trois parties sont totalement indépendantes. Les différentes sections de chaque partie sont largement indépendantes.

– **Chaque réponse nécessite une argumentation précise pour être prise en compte.** Argumenter ne signifie pas « recopier l'énoncé » ou le paraphraser.

– Tout résultat numérique non affecté d'une unité est considéré comme faux. L'usage des chiffres significatifs doit être réfléchi.

– « Écrire un mécanisme réactionnel » signifie faire apparaître l'enchaînement des actes élémentaires conduisant des réactants aux produits. Pour chaque acte élémentaire, les transferts d'électrons inter ou Intramoléculaires sont traduits par des flèches courbes. Tous les doublets d'électrons figurant sur les sites réactionnels doivent apparaître sur les schémas.

La notation de Guggenheim $X/\text{unité}$ désigne la valeur de la grandeur X dans l'unité indiquée. Ainsi, V/mL désigne la valeur du volume V , exprimée en mL.

Données :

Sauf indication contraire, les grandeurs qui dépendent de la température sont données à $T = 298 \text{ K}$.

- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- Célérité de la lumière dans le vide : $c_0 = 3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
- Charge élémentaire : $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
- Constante de Planck : $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
- $1 \text{ D} = 3,34 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$

Élément	H	C	N	O	Si	K	Fe	Co
Numéro atomique	1	6	7	8	14	19	26	27
Masse molaire / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1,00	12,0	14,0	16,0	28,1	39,1	55,8	58,9

- Rayons ioniques selon Pauling :

Fe^{2+} : 76 pm ; Fe^{3+} : 64 pm ; K^+ : 151 pm

- Énergie de liaison (dissociation) / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$:

Cl-Cl : 239 ; $\text{N}\equiv\text{N}$: 945 ; $\text{O}=\text{O}$: 495 ; $\text{N}=\text{O}$: 607

- Dans le tableau suivant on note :
Enthalpie molaire standard de formation : ΔH_f° .
Entropie molaire standard : S° .

	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
CoO(s)	-237,9	53,0
Co ₂ SiO ₄ (s)	-1477	158,6
Co ₃ O ₄ (s)	-891,0	102,5
SiO ₂ (quartz)	-910,7	41,5
O ₂ (g)		205,2
NOCl(g)	51,7	

- On posera : $\alpha = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,060 \text{ V}$, à 298 K.
- Potentiels standard d'oxydoréduction par rapport à l'électrode standard à hydrogène :

Couple	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	H ⁺ /H ₂ (g)	O ₂ (g)/ H ₂ O	H ₂ O ₂ /H ₂ O	O ₂ (g)/ H ₂ O ₂	SO ₃ ²⁻ /S ₂ O ₄ ²⁻
E° / V	0,77	0,00	1,23	1,78	0,70	-1,12 (à pH=14)

- Produit de solubilité : $pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = pK_{s1} = 38,6$; $pK_s(\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3) = pK_{s2} = 40,5$
- Constante d'acidité ou pK_A associé :

$$pK_A (\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-) = 11,7$$

$$pK_A (\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$$

$$pK_A (\text{RCOOH}/\text{RCOO}^-) \approx 5, \text{ en particulier } pK_A (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,7$$

$$pK_A (\text{HCN}/\text{CN}^-) = 9,2$$

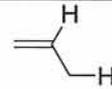
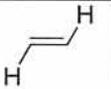
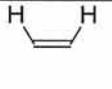
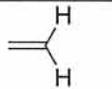
- Constante de dissociation de complexes ou pK_d associés :

$$pK_d([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 35$$

$$pK_d([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) = 42$$

Données RMN ¹H

	O-CH	OC-CH	HC-C=O	HC=C	HC≡C	HC _{aromatique}
δ / ppm	3-4	1-2	1-2	5-7	3	7-9

	CH ₃ -CH ₂					
J / Hz	7-12	4-10	13-18	7-12	0,5-3	o 6-9 ; m 1-3 ; p 0-1

L'interaction du rayonnement électromagnétique avec les atomes et les molécules peut conduire à l'absorption de photons par la matière. La description quantique des niveaux énergétiques dans la matière implique qu'un photon ne peut être absorbé que s'il vérifie la condition : $\Delta E = h\nu$. Par suite de cette absorption, la matière se retrouve dans un état excité et peut évoluer selon différents processus : radiatifs ou non radiatifs.

De la photosynthèse essentielle à la vie sur terre aux processus photochimiques qui ont lieu dans l'atmosphère en passant par le mécanisme de la vision, les interactions lumière-matière sont omniprésentes.

À travers trois parties totalement indépendantes centrées sur la gamme UV-Visible du rayonnement, seront étudiés : les principes et applications analytiques de l'absorption du rayonnement, leurs applications à travers les colorations des œuvres d'art et enfin la conversion de l'énergie de ce rayonnement en énergie chimique.

Première partie : absorption du rayonnement électromagnétique UV-Visible par la matière.

A.1. Étude des orbitales moléculaires de composés éthyléniques

L'énergie des photons UV-Visible conduit à une excitation de la matière par transition entre niveaux électroniques.

1. La gamme de longueur d'onde pour l'UV-Visible s'étend de 200 nm à 800 nm. Calculer en eV l'énergie des photons correspondant à ces bornes. *On considère ici et dans tout ce qui suit l'UV proche.*
2. Donner la configuration électronique de l'atome de carbone dans son état fondamental.
3. Les niveaux d'énergie occupés par les électrons des molécules peuvent être décrits par ceux des orbitales moléculaires (OM) qui résultent de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (OA) des atomes les constituant.

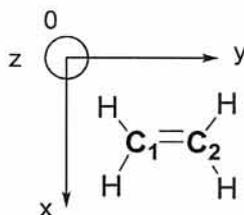
On se restreint dans cette partie à la description des orbitales moléculaires dites orbitales frontières des systèmes éthyléniques.

Rappeler ce qu'on appelle orbitales frontières pour une molécule.

4. Les deux orbitales frontières de l'éthylène, ou éthène, ($H_2C=CH_2$) sont de nature π (liante) et π^* (anti-liante).

Définir les termes : orbitales π , liante et anti-liante.

5. La détermination des énergies et de la forme des orbitales moléculaires π de l'éthylène peut se réaliser selon la méthode de Hückel simple. Selon cette méthode, on considère l'interaction entre deux orbitales atomiques de même énergie de chacun des deux atomes de carbone. En plus du critère isoénergétique, quel autre critère doivent posséder les deux OA en interaction pour conduire à des OM ? En déduire quelles sont les OA du carbone qui vont conduire aux OM π , selon la représentation suivante de l'éthylène.



6. Le déterminant séculaire selon cette méthode prend la forme :

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta \\ \beta & \alpha-E \end{vmatrix}$$

Préciser le nom et la signification des deux paramètres α et β .

7. Déterminer les deux valeurs propres de E , énergies possibles à la suite de la résolution du déterminant. Comparer ces deux valeurs en indiquant celle qui correspond à l'orbitale moléculaire (OM) π (liante), respectivement à l'OM π^* (anti-liante) ; représenter schématiquement la forme de ces OM. Préciser également le nombre d'électrons présents dans chacune d'elles.

8. L'absorption d'un photon UV-Visible se traduit par le passage d'un électron du niveau fondamental à un niveau excité. On ne considère ici que la transition de moindre énergie possible. Dans le cas de l'éthylène, la longueur d'onde d'absorption mesurée vaut 165 nm, en déduire la valeur du paramètre β (en eV) obtenue par cette méthode.

9. Les systèmes éthyléniques très conjugués, comme celui rencontré dans la molécule de β -carotène, sont typiques d'une espèce colorée, en raison d'une absorption de photon dans la gamme du visible.

On considère dans un premier temps le buta-1,3-diène. La détermination des énergies des OM π selon la méthode de Hückel simple pour cette molécule conduit aux quatre valeurs suivantes :

$$E_1 = \alpha + 1,618\beta$$

$$E_2 = \alpha + 0,618\beta$$

$$E_3 = \alpha - 0,618\beta$$

$$E_4 = \alpha - 1,618\beta$$

Donner le nombre d'électrons π engagés dans ce système. Parmi les quatre valeurs d'énergie $E_1 \dots E_4$, identifier celles qui correspondent aux orbitales frontières du buta-1,3-diène.

10. Donner alors l'expression de l'énergie totale du système π en fonction de α et β .

11. D'après les questions précédentes, donner l'expression de l'énergie de résonance du buta-1,3-diène en fonction de α et β , après avoir défini cette grandeur.

Sur la base de la méthode de Hückel, Coulson a proposé la formule suivante pour le calcul des énergies E_i des orbitales moléculaires pour un polyène conjugué linéaire à n atomes de carbone :

$$E_i = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{i\pi}{n+1}\right), i \text{ variant de } 1 \text{ à } n$$

12. Montrer que la différence d'énergie entre les orbitales frontières d'un polyène conjugué peut s'exprimer selon l'expression :

$$\Delta E = a \times \sin b, \text{ avec } a \text{ fonction de } \beta \text{ et } b \text{ fonction de } n \text{ (nombre d'atomes de carbone du polyène).}$$

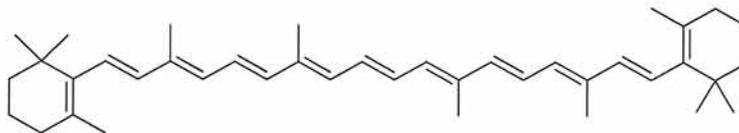
Montrer que ce modèle permet d'expliquer que lorsque le nombre d'atomes de carbone impliqués dans la conjugaison d'un système augmente, la transition électronique de moindre énergie est décalée vers le visible.

13. Les valeurs des longueurs d'onde d'absorption pour les polyènes conjugués à n atomes de carbone sont les suivantes :

n	2	4	6	8	10
λ / nm	165	217	268	304	334

Montrer qu'il existe une corrélation entre les résultats expérimentaux et la formule de Coulson. Commenter.

14. Le β -carotène, dont la formule est donnée ci-dessous, est orange ($\lambda_{\max} = 452 \text{ nm}$). Écrire la forme limite du β -carotène résultant de la délocalisation maximum des électrons (charges formelles les plus éloignées possibles). La couleur de cette molécule peut-elle se déduire des résultats précédents ? Justifier.



A.2. Le spectrophotomètre

L'étude de l'absorption de photons par les molécules en solution permet de réaliser des études quantitatives sur l'évolution des solutions en fonction de divers paramètres : pH, temps, etc. Cette méthode colorimétrique s'avère être une technique de contrôle et d'analyse très courante. L'appareil de mesure utilisé est un spectrophotomètre UV-Visible.

Afin d'assurer un balayage de 200 à 800 nm, ces appareils contiennent deux types de sources lumineuses.

Une lampe à décharge au deutérium basse pression est utilisée de 200 à 350 nm. Le spectre émis est continu de 190 à 400 nm ; il présente également dans la zone visible deux raies, à 486 nm et 656 nm, qui peuvent servir à calibrer l'appareil.

15. Le deutérium D est un des isotopes de l'élément hydrogène. Définir le terme d'isotope et donner le nom du troisième isotope connu de l'hydrogène.

16. Indiquer sous quelle forme chimique et dans quel état physique se trouve le deutérium dans la lampe utilisée. Quelle transformation subit ce composé lors de la décharge électrique imposée ? Traduire cette transformation par une équation et justifier l'obtention d'un spectre continu.

17. Expliquer l'origine des raies observées à 486 nm et 656 nm.

18. Une lampe à filament de tungstène est utilisée pour la zone visible de 350 nm à 800 nm (en réalité de 350-1300 nm).

Quel est le principe de fonctionnement du rayonnement lumineux continu dans une lampe à filament ? Sachant que la température est proche de 2850 K, préciser quelle loi permet de déterminer la longueur d'onde correspondant au maximum d'intensité.

19. Si l'on souhaite effectuer des analyses de solutions sur toute la zone UV-Visible on utilise des cuves en verre de quartz pour déposer l'échantillon. Pour des études uniquement dans la zone visible, des cuves moins onéreuses en verre peuvent être utilisées.

Ces deux matériaux sont constitués essentiellement de silice de formule SiO_2 , préciser quelle est la différence structurale essentielle entre le quartz et le verre à l'état solide.

A.3. Emploi des indicateurs colorés

Pour comprendre les processus chimiques et connaître les espèces prédominantes d'un couple acide-base à un pH donné, on utilise des courbes de distribution fournies par les calculs de simulation. Pour établir ces courbes, on étudie un couple acide-base noté AH/A^- , caractérisé par son $\text{p}K_A$.

20. On utilise une solution de concentration totale constante C en AH et A^- dont on fait varier le pH. Exprimer en fonction de $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$, de C et de K_A les concentrations $[\text{AH}]$ et $[\text{A}^-]$.

21. Calculer le pourcentage de la forme acide et le pourcentage de la forme basique pour les valeurs suivantes du pH : $\text{p}K_A - 3$; $\text{p}K_A - 2$; $\text{p}K_A - 1$; $\text{p}K_A - 0,9$; $\text{p}K_A - 0,5$; $\text{p}K_A$; $\text{p}K_A + 0,5$; $\text{p}K_A + 0,9$; $\text{p}K_A + 1$; $\text{p}K_A + 2$; $\text{p}K_A + 3$.

22. Tracer les courbes de distribution, donnant le pourcentage des espèces en fonction du pH. Ces courbes sont-elles accessibles directement par l'expérience ? Justifier.

23. Rappeler la définition d'un indicateur coloré acido-basique et les conditions expérimentales de son utilisation lors d'un titrage volumétrique.

Lors d'une séance de TP, les élèves effectuent le dosage d'un vinaigre blanc, de masse volumique égale à $1,02 \text{ g.mL}^{-1}$. Le vinaigre blanc, en fait incolore, contient de l'acide éthanóique qu'on souhaite doser par une solution d'hydroxyde de sodium. On utilise un vinaigre dont l'étiquette porte l'indication « 8 » degrés ; *le degré d'un vinaigre correspond à la masse en gramme d'acide éthanóique contenue dans 100 g de vinaigre*. Pour doser ce vinaigre, on le dilue dix fois et on obtient 100 mL d'une solution notée S. On dose ensuite un volume V de la solution S égal à 10,0 mL par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'un indicateur coloré. On trouve un volume à l'équivalence V_{eq} égal à 13,3 mL.

24. Écrire l'équation de la réaction de dosage.

25. Calculer la concentration molaire du vinaigre en acide éthanóique. Calculer le degré de ce vinaigre et comparer avec l'indication portée sur la bouteille.

26. Calculer le pH à l'équivalence. Expliquer les calculs et les approximations en utilisant les courbes de distribution tracées à la question 22.

27. Quel indicateur coloré peut-on choisir parmi ceux du tableau suivant pour effectuer ce dosage ? Expliquer le choix proposé.

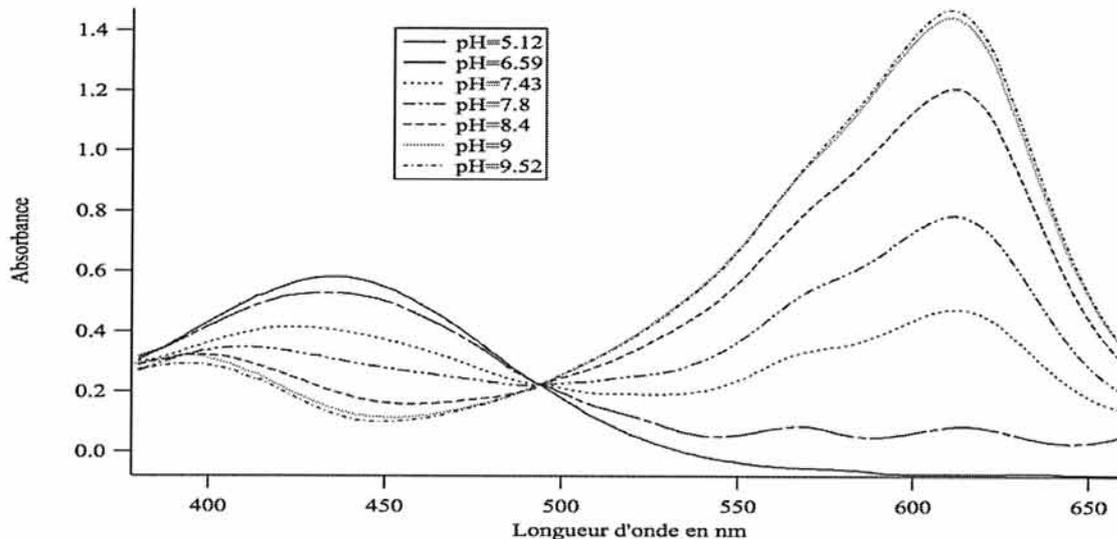
Indicateur	Teinte	Zone de virage, en pH	Teinte
Hélianthine	Rouge	3,1 - 4,4	Jaune
Rouge de méthyle	Rouge	4,2 - 6,2	Jaune
Phénolphtaléine	Incolore	8,2 - 10	Rose

28. Préciser les observations visuelles attendues lors de ce dosage.

A.4. Étude de l'indicateur coloré.

On considère un indicateur coloré acido-basique constitué du couple acide-base noté IndH^+/Ind , caractérisé par son $\text{p}K_A$. On étudie cet indicateur par spectrométrie d'absorption. On note $\varepsilon(\lambda)$ et $\varepsilon'(\lambda)$ les coefficients d'extinction molaire des formes acide et basique de l'indicateur. *On assimilera activité et concentration pour les deux formes de l'indicateur. On admettra que la concentration de l'indicateur est petite devant la concentration des espèces constituant les solutions tampon.*

On donne sur la figure suivante les courbes obtenues pour un indicateur particulier. Chaque courbe est obtenue pour une solution dont le pH est fixé grâce à une solution tampon. Les valeurs choisies des pH encadrent celle du $\text{p}K_A$ de l'indicateur coloré.



29. Commenter et interpréter l'allure des spectres $A = f(\lambda)$ en fonction du pH. Quelles sont les analogies et les différences entre ces spectres et les courbes de distribution calculées de la partie A.3.

30. D'après les courbes, préciser la couleur de la forme acide de cet indicateur.

31. D'après les courbes, préciser la couleur de la forme basique de cet indicateur.

32. Exprimer la valeur de l'absorbance d'une solution d'indicateur coloré dans les trois cas :

$\text{pH} \ll \text{p}K_A$, $\text{p}K_A - 1 < \text{pH} < \text{p}K_A + 1$ et $\text{pH} \gg \text{p}K_A$. On notera A_0 , A et A_{inf} ces trois absorbances.

33. Relier la concentration $[\text{IndH}^+]$ à la grandeur $A - A_{inf}$.

34. Relier la concentration $[\text{Ind}]$ à la grandeur $A_0 - A$.

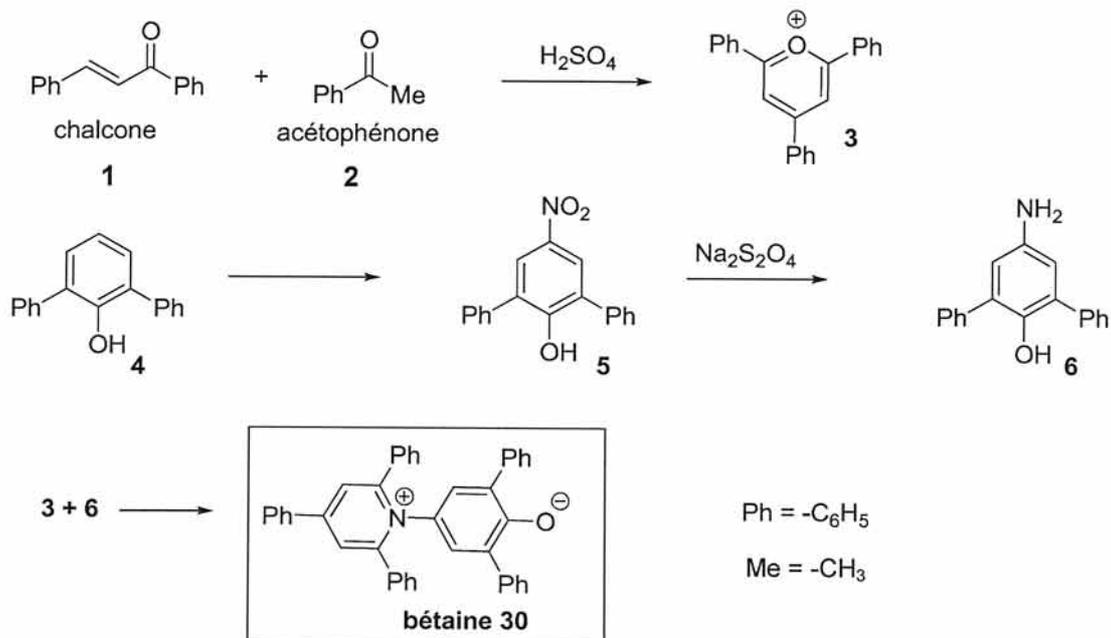
35. Donner la relation entre K_A , h et les trois absorbances définies à la question 32. En déduire la formule de Henderson–Hasselbalch qui permet de déterminer le $\text{p}K_A$ d'un indicateur coloré à partir de la mesure d'absorbances de solutions à différents pH. En déduire une méthode expérimentale de détermination du $\text{p}K_A$ d'un indicateur coloré acido-basique.

36. Sur la figure $A=f(\lambda)$ on note l'existence d'un point commun à toutes les courbes : le point isobestique. Indiquer la condition sur $\varepsilon(\lambda)$ et $\varepsilon'(\lambda)$ pour que ce point existe.

A.5. Solvatochromie

Pour un même échantillon, la nature du solvant peut influencer le processus d'absorption de la lumière par effet bathochrome (augmentation du λ_{\max}) ou hypsochrome (diminution du λ_{\max}), phénomène appelé solvatochromie. Un composé de référence pour ce type d'étude est la bêtaïne-30 ou bêtaïne de Reichardt ($C_{41}H_{29}NO$).

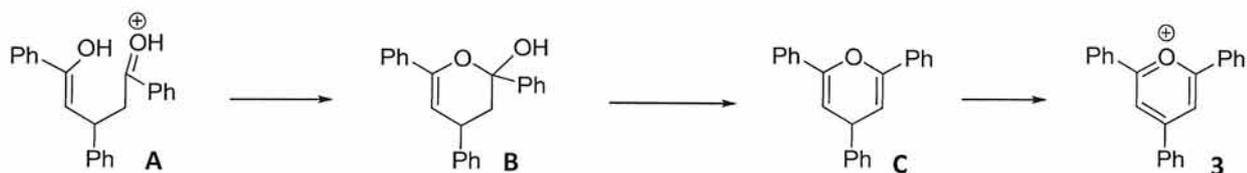
On s'intéresse dans un premier temps à la synthèse convergente de ce composé selon le schéma réactionnel suivant :



37. La formation du cation **3** implique le passage par un énol. Indiquer lequel des deux dérivés carbonylés, la chalcone **1** ou de l'acétophénone **2**, peut conduire à un énol. Écrire l'équation de l'équilibre ceto-énolique correspondant.

38. Grâce à l'écriture de formules limites, indiquer, sur le dérivé carbonyle non concerné par l'équilibre ceto-énolique, les sites électrophiles présents après activation en milieu acide (ici H_2SO_4).

39. Le mécanisme proposé pour la formation du cation **3** fait intervenir l'intermédiaire **A** représenté ci-dessous ; écrire le mécanisme conduisant à la formation de cet intermédiaire à partir des réactifs de départ.



40. Les dernières étapes du mécanisme de formation du cation **3** peuvent être décrites par la séquence ci-dessus. Indiquer la nature de chacune de ces trois étapes et, pour la dernière ($\text{C} \rightarrow \mathbf{3}$), en préciser la force motrice.

41. Proposer un réactif qui permet la formation du composé **5** à partir de **4**. Décrire le mécanisme de cette réaction et justifier l'obtention majoritaire du régioisomère **5**.

42. Proposer une structure de Lewis pour le dianion dithionite ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$) sachant que les deux atomes de soufre sont liés. Déterminer le nombre d'oxydation des deux atomes de soufre de cet ion.

43. Écrire l'équation de réaction de la transformation $\mathbf{5} \rightarrow \mathbf{6}$, sachant que la transformation a lieu dans une solution de soude à 5 %.

44. L'étape d'obtention de la bétaine-30 s'effectue en portant à reflux pendant 3 h un mélange équimolaire (0,658 mmol) de l'hydrogénosulfate de **3** et de **6** dans l'éthanol en présence d'éthanoate de sodium. Le traitement du milieu réactionnel par de la soude à 5 % conduit à la précipitation d'un solide bleu foncé. Après filtration et séchage, 0,232 g de bétaine-30 dihydratée, sous forme d'un solide vert, sont obtenus. Calculer le rendement de cette étape.

On étudie l'influence de la polarité globale d'un solvant sur la couleur de la solution de bétaine-30. Afin de modéliser la polarité des dérivés carbonylés, on étudie le moment dipolaire du méthanal.

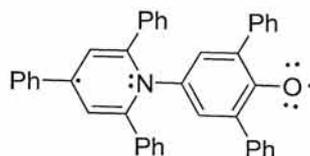
45. Donner la formule de Lewis du méthanal et indiquer sa géométrie par la méthode VSEPR en précisant la valeur des angles entre les différentes liaisons autour de l'atome de carbone.

46. Les moments dipolaires des deux types de liaison du méthanal valent : 0,4 D et 2,3 D. Attribuer ces valeurs à chacune des liaisons du méthanal, en faisant des hypothèses raisonnables sur le sens des moments dipolaires des liaisons C-H et C-O. Représenter un schéma du moment dipolaire de la molécule et déterminer sa valeur, en D.

Selon les valeurs respectives des moments dipolaires de l'état fondamental $\mu(\text{ef})$ et de l'état excité $\mu(\text{ee})$ d'un composé, leur plus ou moins bonne solvataion influe sur la position des niveaux énergétiques des orbitales frontières.

47. Représenter schématiquement l'évolution de l'énergie de chacune des orbitales frontières par augmentation de la polarité des solvants dans le cas où $\mu(\text{ef}) > \mu(\text{ee})$. Cela correspond-il à un effet bathochrome ou hypsochrome ?

48. Le premier état excité de la bétaine-30 peut être modélisé par un diradical dont la structure est représentée ci-dessous :



Qu'attend-on comme effet de solvatochromie, si l'on s'en tient à un raisonnement sur les moments dipolaires des solvants ?

Les valeurs des longueurs d'onde d'absorption maximum de la bétaine-30 dans différents solvants sont données ci-dessous, ainsi que les valeurs des moments dipolaires correspondants aux solvants.

	MeOH méthanol	EtOH éthanol	MeCOMe propanone	MeCN éthanenitrile
$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	515	550	677	622
$\mu / 10^{-30} \text{ C.m}$	5,7	5,8	9	11,8

À partir de ces résultats classer les solvants par effet hypsochrome croissant. La seule analyse des valeurs du moment dipolaire des solvants permet-elle d'expliquer les résultats expérimentaux ? Quels sont les solvants pour lesquels un autre argument doit être recherché pour expliquer les données expérimentales ? Proposer une interprétation au regard des propriétés autres que celle du moment dipolaire de ces solvants.

Deuxième partie : étude de quelques composés colorés utilisés par les artistes.

B.1. Le bleu de Prusse

Le bleu de Prusse a été mis en évidence par hasard en 1708 et a longtemps été considéré comme le premier pigment synthétique avant la découverte du bleu égyptien de l'époque antique. Très apprécié des peintres, ses propriétés oxydo-réductrices et magnétiques en font également un sujet d'étude de choix pour la recherche sur les nouveaux matériaux.

Le bleu de Prusse peut être préparé par réaction entre une solution aqueuse de nitrate de fer(III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et une solution d'hexacyanoferrate (II) de potassium $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Il se forme alors un solide bleu, le bleu de Prusse de formule : $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

49. La valeur limite légale admissible selon l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) dans les eaux potables pour les ions cyanure en solution vaut : $0,07 \text{ mg.L}^{-1}$. Une solution d'hexacyanoferrate (II) de concentration $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est-elle potable sur le critère de présence des ions cyanure ?

50. Écrire l'équation de formation du bleu de Prusse solide.

51. Calculer la solubilité du bleu de Prusse.

52. Déterminer la masse de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($M = 368 \text{ g.mol}^{-1}$) à apporter à un litre d'une solution aqueuse de nitrate de fer (III) de concentration $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour précipiter au moins 99 % des ions fer (III).

53. Déterminer la concentration des ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ dans cette solution.

54. Les peintures comportant des motifs au bleu de Prusse sont insensibles aux milieux acides mais sont par contre dégradées si elles sont mises en présence de composés basiques. Sachant qu'il se forme de l'hydroxyde de fer (III), écrire l'équation de réaction qui a lieu lors de la dégradation par la soude du bleu de Prusse présent sur un tableau.

Malgré son utilisation depuis plus de deux siècles, il a été nécessaire d'attendre les années 1970 pour que la structure cristallographique complète du bleu de Prusse soit résolue par Ludi.

55. Donner les configurations électroniques des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} à l'état fondamental.

56. L'ion cyanure est qualifié dans le bleu de Prusse de ligand ambidentate. Expliquer d'après sa structure pourquoi ce ligand est ainsi qualifié. Préciser, en donnant un exemple, quelle est la différence entre un ligand ambidentate et un ligand bidentate.

Les études cristallographiques portent sur deux types de bleu de Prusse : un composé soluble noté **A** de formule : $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ et le composé **B** appelé bleu de Prusse insoluble, étudié précédemment, de formule $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, hydraté par un nombre x de molécules d'eau compris entre 14 et 15 en moyenne.

Afin de décrire la structure de **A**, on considère une structure cubique à faces centrées pour les ions fer (II) où les ions fer (III) occupent tous les sites octaédriques. Les ions CN^- se situent entre les ions fer (II) et fer (III) sur les segments de la structure où la distance $d(\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+})$ est la plus courte, les ions fer (III) étant liés aux ions cyanure par l'atome d'azote. Les ions potassium occupent quant à eux la moitié des sites tétraédriques.

57. Dessiner le schéma correspondant à cette structure en ne représentant que les cations et en justifiant leurs positions respectives. Sur un deuxième schéma représenter une face de la structure en faisant apparaître les ions CN^- .

58. Calculer le nombre de chaque type d'ion par maille. La formule $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ correspond-elle bien à cette structure ?

59. Déterminer la coordinence des ions fer (III) et fer (II) dans cette structure vis-à-vis des ions cyanure.

60. Le rayon maximal pour un cation occupant les sites tétraédriques, déterminé à partir des rayons ioniques des ions du fer, vaut 182 pm. En déduire le paramètre de maille du bleu de Prusse de type **A**.

61. Calculer la masse volumique du bleu de Prusse de type A.

62. Déterminer pour la structure B, le nombre d'ions fer (II) qu'il faut ôter du schéma proposé à la question 57. pour respecter la stœchiométrie du composé.

B.2. Le bleu de cobalt

De nombreux autres pigments bleus sont utilisés par les peintres ou les verriers ; parmi eux, on trouve les pigments à base de cobalt tels que l'olivine et le bleu de cobalt également appelé bleu de Thénard.

L'olivine, solide de formule Co_2SiO_4 , peut être préparée selon plusieurs méthodes, l'une d'entre elles utilise de l'oxyde de cobalt (II) CoO solide et du quartz solide (SiO_2).

63. Écrire l'équation de réaction correspondante à partir d'un équivalent d'oxyde de cobalt (II) (réaction 1).

64. Exprimer et calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de cette réaction à 298 K.

65. Exprimer l'enthalpie libre standard de cette réaction en fonction de la température T et calculer sa valeur à 298 K.

66. La synthèse est effectuée à 1300 °C pour éviter la réaction parasite de formation de l'oxyde solide Co_3O_4 obtenu en présence de dioxygène.

Écrire l'équation de réaction de formation de Co_3O_4 (réaction 2) à partir d'une mole d'oxyde de cobalt (II). Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de cette deuxième réaction à 298 K. Le signe de l'entropie standard de cette réaction était-il prévisible ?

67. Montrer qu'à 1300 °C les deux processus ne sont pas en compétition lorsque la réaction est réalisée dans l'air sous une pression égale à 1,0 bar.

68. Un récipient contient 1 mol d'oxyde de cobalt (II) et 0,5 mol de $\text{SiO}_2(\text{s})$: calculer la valeur maximale de la pression en dioxygène permise pour n'obtenir que de l'olivine.

69. À partir de la valeur déterminée à la question précédente, déterminer quel serait l'effet d'une diminution de volume.

Troisième partie : conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique.

C.1. Vers la photosynthèse artificielle.

Les plantes, grâce à leurs systèmes complexes à base entre autres de chlorophylle, absorbent le dioxyde de carbone et le transforment en glucose, $C_6H_{12}O_6$.

70. Écrire l'équation chimique générale associée à la photosynthèse qui a lieu au sein des végétaux. Préciser le rôle joué par le glucose, dans les processus biochimiques.

La photosynthèse naturelle peut se décomposer en deux étapes : l'étape claire d'absorption des photons et l'étape sombre où le dioxyde de carbone est transformé en glucose. La photosynthèse artificielle s'attache principalement à reproduire la phase claire du processus, à savoir la photolyse de l'eau pour produire du dihydrogène (source d'énergie non fossile) et du dioxygène. Les procédés les plus performants à l'heure actuelle sont capables d'utiliser le rayonnement naturel (source d'énergie renouvelable) et de s'affranchir d'irradiation de type UV. Les matériaux utilisés pour permettre cette réaction sont à base d'oxyde de titane, solide semi-conducteur.

71. Écrire l'équation de la réaction de conversion d'une mole d'eau et calculer la valeur de l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K.

72. Citer deux des limites actuelles à l'utilisation massive du dihydrogène comme source d'énergie.

73. Au lycée, quelle est la technique enseignée en physique-chimie pour la conversion de l'eau en dihydrogène et dioxygène ? Faire un schéma détaillé du montage expérimental à mettre en œuvre pour réaliser cette conversion et justifier chacun des matériels et produits et/ou solutions utilisés afin d'obtenir une vitesse de réaction maximale.

C.2. Traitements des effluents et des polluants par réaction photochimique.

La méthode photochimique de traitement des eaux est désormais préférée à celle qui utilise l'eau de Javel.

74. Rappeler la composition de l'eau de Javel et citer un inconvénient lié à son utilisation.

Une des méthodes photochimiques de dépollution utilise une solution d'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . En 1818, Thénard fabriqua pour la première fois de l'eau oxygénée par acidification d'une solution de peroxyde de baryum BaO_2 . Si l'on utilise de l'acide sulfurique, il se forme aussi un précipité blanc.

75. Écrire l'équation de la réaction qui conduit à l'eau oxygénée à partir de peroxyde de baryum et d'acide sulfurique.

76. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction pour les couples faisant intervenir le peroxyde d'hydrogène en milieu acide.

77. Le peroxyde d'hydrogène est un monoacide en solution aqueuse ; sa base conjuguée est l'anion HO_2^- . Calculer la valeur des potentiels standard à $pH = 0$ des couples $O_2(g)/HO_2^-$ et HO_2^-/H_2O à 298 K.

78. Tracer alors le diagramme potentiel-pH de l'eau oxygénée à 298 K, si

- la concentration des solutés est prise égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$;
- la pression pour le dioxygène est prise égale à 1,0 bar.

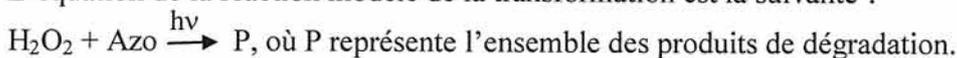
On précisera l'équation de chacune des portions linéaires tracées. D'autre part, les espèces prédominantes correspondant aux calculs seront reportées sur le diagramme.

Conclure à propos de l'influence du pH sur la dismutation du peroxyde d'hydrogène et la validité de ce diagramme.

L'utilisation concomitante d'irradiations et d'une solution de peroxyde d'hydrogène permet la dégradation efficace de composés organiques dissous dans les eaux, en particulier les colorants provenant des industries textiles. En effet, nombre de ces colorants de nature azoïque présentent des risques avérés pour la santé. Sous irradiation, le peroxyde d'hydrogène se décompose en deux radicaux hydroxyde HO•, intermédiaires très oxydants qui, par réaction avec des composés organiques, peuvent conduire à leur dégradation jusqu'à « minéralisation » : formation de CO₂ et H₂O pour les composés de type C_xH_yO_z.

Afin d'optimiser les conditions de traitement, une étude cinétique a été conduite sur un composé azoïque particulier de couleur orange, noté « Azo » dans la suite.

L'équation de la réaction modèle de la transformation est la suivante :



Les expériences ont été conduites en solution aqueuse à pH = 3,0 avec une concentration initiale en peroxyde d'hydrogène : [H₂O₂]₀ = 10 mmol.L⁻¹, sous irradiation à 365 nm. L'analyse des échantillons a été menée par des mesures colorimétriques en fonction du temps, à 489 nm, longueur d'onde d'absorption maximum du composé azoïque étudié, pour mesurer le pourcentage de décoloration.

Les valeurs des concentrations en espèce Azo en fonction du temps sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

<i>t</i> / min	0	20	40	60	80	100	120
10 ⁴ × [Azo] / mol.L ⁻¹	5,00	3,78	2,85	2,16	1,64	1,23	0,94

79. Quel doit être l'ordre de grandeur du coefficient d'extinction molaire de l'espèce Azo pour obtenir une précision suffisante sur l'absorbance pour l'analyse de ces résultats ? *On considérera que la cuve utilisée possède une largeur de 1,0 cm.*

80. Écrire la loi de vitesse de la réaction étudiée.

Les auteurs postulent que l'ordre partiel de la réaction par rapport au composé Azo est égal à 1.

81. Montrer que les données expérimentales permettent de vérifier cette hypothèse.

82. Déterminer la constante de vitesse apparente et le temps de demi-réaction.

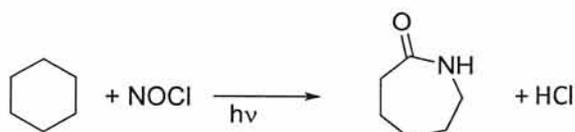
83. Il a été montré que la même réaction réalisée en milieu basique était fortement ralentie. Proposer une interprétation.

84. L'étude en fonction du temps de processus photochimique s'exprime en fonction du rendement quantique du processus. Définir le rendement quantique d'une réaction photochimique.

C.3. L'utilisation d'irradiations dans la gamme UV-Visible permet également de convertir l'énergie de ces photons pour mener des synthèses en chimie organique.

On étudie ici une méthode de préparation du caprolactame, monomère pour l'obtention du nylon-6 selon le procédé mis au point pour concurrencer celui de la synthèse du nylon-6,6 breveté par Dupont de Nemours.

Le caprolactame peut être obtenu par réaction photochimique à partir du cyclohexane selon l'équation suivante :



La réaction procède selon un mécanisme radicalaire initié par irradiation où la première étape consiste en la décomposition du chlorure de nitrosyle NOCl en monoxyde d'azote et chlore atomique.

85. Donner la structure de Lewis de NOCl ainsi que sa géométrie, l'atome central étant l'atome d'azote, et écrire l'équation de la première étape du mécanisme.

86. Calculer l'énergie de la liaison N-Cl d'après les données. En déduire la valeur minimale de la longueur d'onde d'irradiation efficace pour cette transformation.

87. Indiquer le nom de la fonction chimique présente dans le caprolactame.

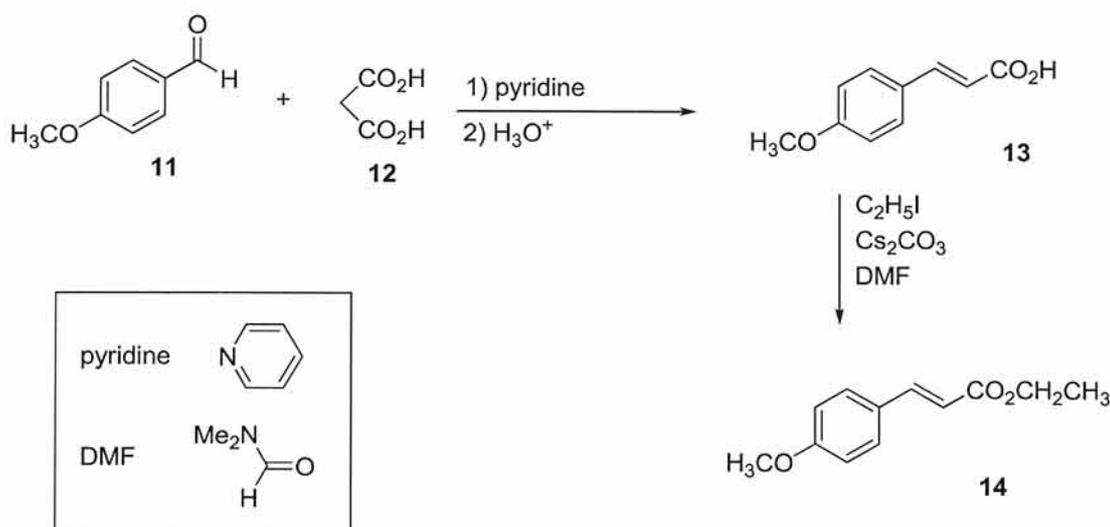
88. Écrire l'équation d'hydrolyse en milieu acide du caprolactame et donner son mécanisme.

89. Expliquer comment est obtenu le nylon-6 à partir du produit d'hydrolyse du caprolactame. Préciser de quel type de polymérisation il s'agit et donner le motif du polymère obtenu.

C.4. Préparation d'un analogue de composé actif présent dans les protections solaires cutanées.

Au-delà des avantages tirés des interactions entre le rayonnement provenant du soleil et la matière tels que décrits au préalable à travers les thèmes précédents, il ne faut pas oublier que l'excès d'irradiation est source de cancer et provoque par exemple des mélanomes. Les fabricants de protection solaire incluent dans leur formulation des composés organiques qui absorbent les rayonnements potentiellement dangereux UVA et UVB. Ces composés sont des dérivés des acides cinnamiques dont nous étudions ici une synthèse.

Celle-ci se réalise selon le schéma réactionnel suivant :



La réaction de l'aldéhyde **11** avec le diacide **12** est une variante de la réaction de Knoevenagel. La pyridine joue le rôle de solvant et de catalyseur. Avant le traitement acide (H₃O⁺) le milieu réactionnel est porté à reflux jusqu'à arrêt du dégagement gazeux.

90. Préciser de quel type de catalyse il s'agit dans cette réaction. Proposer un mécanisme réactionnel pour décrire cette transformation et préciser la nature du dégagement gazeux.

91. Donner la formule du produit intermédiaire obtenu avant l'étape de traitement par un acide.

92. Quel est le rôle du traitement acide, réalisé ici par l'acide chlorhydrique concentré, pour l'obtention du composé **13** ?

La réaction **13** → **14** se déroule selon le protocole décrit ci-après.

On dissout 3,4 mmol d'acide **13** dans 10 mL de DMF. À cette solution, on ajoute 5 mmol de carbonate de césium et 12 mmol d'iodoéthane. Le mélange réactionnel est mis sous agitation à 50 °C pendant 1 h puis est hydrolysé par addition d'acide chlorhydrique. Les sels de césium solides sont éliminés par filtration sur Büchner puis le filtrat est extrait par trois fois avec un mélange hexane/éthanoate d'éthyle. Les phases organiques réunies sont alors séchées sur sulfate de magnésium anhydre puis le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif. Un solide est alors obtenu avec un rendement de l'ordre de 60 %.

93. Quelle est la nature de cette réaction ? Les réactifs qui sont ici utilisés sont-ils les réactifs classiques pour l'obtention de ce type de fonction ? Si non, préciser quels sont les réactifs classiques ainsi que les conditions opératoires nécessaires à une conversion totale.

94. L'utilisation de sels de césium permet de réaliser ici une réaction de type O-alkylation très rapidement par formation de façon intermédiaire d'un carboxylate particulièrement nucléophile. Quel est le réactif dans le milieu réactionnel qui permet la formation du carboxylate ? Écrire l'équation de réaction correspondante.

95. D'après la structure du DMF, donner ses propriétés en tant que solvant. Quels sont les ions parmi ceux présents dans le milieu réactionnel susceptibles d'être solvatés par le DMF ? Expliquer ainsi l'intérêt de cette méthode pour la préparation du produit **14**.

96. Écrire le mécanisme de la réaction de formation du produit **14** à partir du carboxylate.

97. Évaluer l'effet sur la cinétique de la réaction de l'utilisation de sels de sodium à la place de sels de césium.

98. Expliquer le rôle de l'hydrolyse par l'acide chlorhydrique. Écrire l'équation de réaction correspondante et identifier les sels de césium solides présents en fin de réaction.

99. Proposer une méthode de purification du produit obtenu.

100. L'analyse par spectroscopie RMN du proton du produit **14** dans CDCl₃ réalisée à 200 MHz permet de repérer les pics selon le tableau ci-dessous :

Déplacement chimique / ppm	Multiplicité et couplages
7,66	(d, $J = 16,0$ Hz)
7,49	(d, $J = 8,8$ Hz)
6,91	(d, $J = 8,6$ Hz)
6,31	(d, $J = 16,0$ Hz)
4,26	(q, $J = 7,2$ Hz)
3,84	s
1,35	(t, $J = 7,2$ Hz)

s : singulet ; d : doublet ; t : triplet ; q : quadruplet

Analyser le spectre et attribuer les différents signaux aux protons de la structure du produit **14**.

Donner la stéréochimie de la double liaison éthylénique carbone-carbone du produit **14**. L'analyse du spectre RMN permet-elle de confirmer cette stéréochimie ?

- FIN -