

SESSION 2015

**AGRÉGATION
CONCOURS EXTERNE**

**Section : PHYSIQUE - CHIMIE
Option : CHIMIE**

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.

Constantes :

- Constante d'AVOGADRO, $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- Constante de FARADAY, $F = 9,649 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$;
- Constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;
- Constante de BOLTZMANN, $k_B = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$;
- Charge élémentaire, $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$;
- Constante de PLANCK, $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$;
- Célérité de la lumière dans le vide, $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

Numéros atomiques et électronégativités (dans l'échelle de PAULING) :

Elément	H	C	O
Numéro atomique	1	6	8
Electronégativité	2,20	2,55	3,44

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
1,36	1,54	1,63	1,66	1,55	1,83	1,88	1,91	1,90	1,65

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
1,12	1,13	1,14	1,13	1,17	1,2	1,2	1,2	1,22	1,23	1,24	1,25	1,1	1,27

Masses molaires (en g.mol^{-1}) :

O	^{16}O	F	Al	air	Ca	Cu
16,00	15,99	19,00	26,98	$\approx 28,9$	40,08	63,55

Rayons ioniques (en pm) :

$$R(\text{Ca}^{2+}) = 100 ; R(\text{Eu}^{3+}) = 96$$

Energies (en eV) des orbitales atomiques des atomes O et Cu :

$$E_{1s}(\text{O}) = -562 \quad E_{3d}(\text{Cu}) = -13,3 \quad E_{2s}(\text{O}) = -34 \quad E_{4s}(\text{Cu}) = -6,5 \quad E_{2p}(\text{O}) = -16,3$$

Principaux pics d'absorption (1, 2, 3) et paramètres de maille (a, c) du bleu égyptien et du bleu de Han :

	1	2	3	a	c
$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$	525 nm	626 nm	794 nm	7,30	15,13
$\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$	550 nm	628 nm	820 nm	7,44	16,12

Table de données thermodynamiques :

	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)	N ₂ (g)	(NH ₂) ₂ CO(s)	NO(g)	Al(NO ₃) ₃ , 6H ₂ O(s)	Sr(NO ₃) ₂ (s)	SrAl ₂ O ₄ (s)
$\Delta H_f^\circ(298\text{ K})$ kJ.mol ⁻¹	-393,5	-241,8	0	-333,1	90,3	-2850	-978,2	-2270 (estimé)
$S^\circ(298\text{ K})$ J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	213,7	188,7	191,6	104,3	211,2	467,8	194,5	106 (estimé)
$C_p^\circ(298\text{ K})$ J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	36,61	37,5	29,1	92,8	29	Non connu	35,8	119 (estimé)

Produit de solubilité de l'hydroxyde de manganese (II) à 298 K :

$$K_s = 10^{-12,7}$$

Potentels standard d'oxydoréduction à 298K :

Couple	O ₂ /H ₂ O	H ₂ O/H ₂	I ₂ /I ⁻	I ₃ ⁻ /I ⁻	AgCl/Ag	MnO ₂ /Mn ²⁺
Potentiel	1,23 V	0,00 V	0,62 V	0,54 V	0,20 V	1,23 V

Tables de caractères :

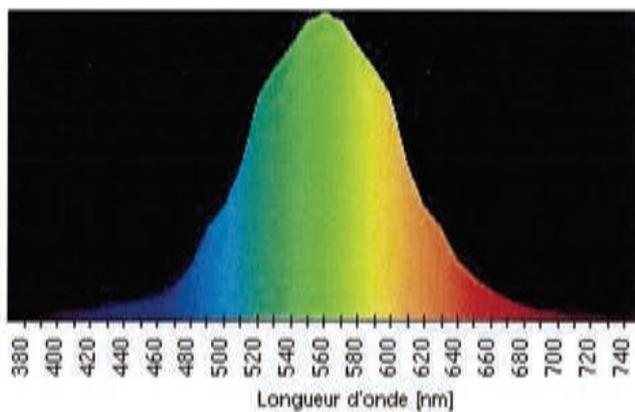
T _d	E	8C ₃	3C ₂	6S ₄	6σ _d	linear, rotations	quadratic
A ₁	1	1	1	1	1		x ² +y ² +z ²
A ₂	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		(2z ² -x ² -y ² , x ² -y ²)
T ₁	3	0	-1	1	-1	(R _x , R _y , R _z)	
T ₂	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

O _h	E	8C ₃	6C ₂	6C ₄	3C ₂ =(C ₄) ²	i	6S ₄	8S ₆	3σ _h	6σ _d	linear, rotations	quadratic
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x ² +y ² +z ²
A _{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E _g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		(2z ² -x ² -y ² , x ² -y ²)
T _{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R _x , R _y , R _z)	
T _{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		(xz, yz, xy)
A _{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A _{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E _u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T _{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
T _{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

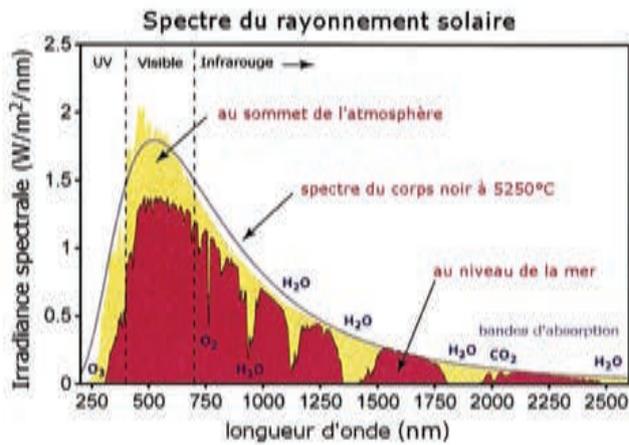
D_{4h}	E	$2C_4(z)$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	linears, rotations	quadratic
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)	

C_{4v}	E	$2C_4(z)$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	linear, rotations	quadratic
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, yz)

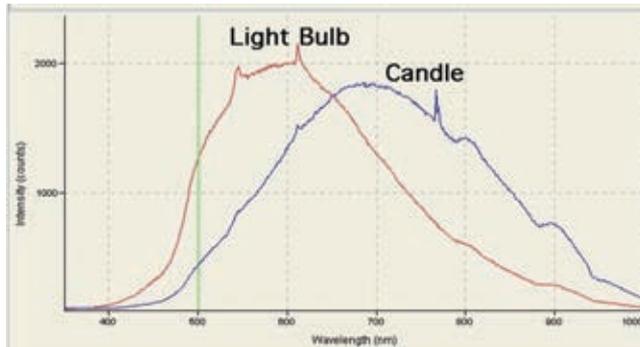
Sensibilité de l'œil humain :



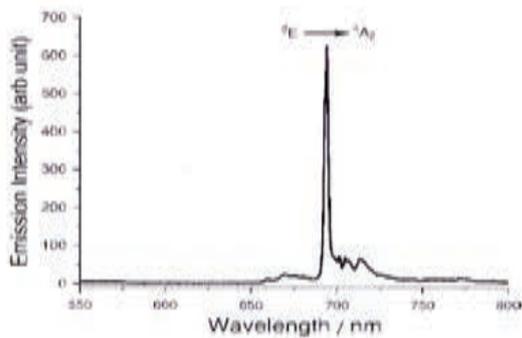
Spectres :



Spectre d'une ampoule à incandescence (light bulb)/bougie (candle)



Spectre de fluorescence du rubis : intensité de l'émission en fonction de la longueur d'onde



I. Des pigments naturels et synthétiques

A. Un pigment naturel : la chlorophylle.

La chlorophylle est un pigment vert présent dans les plantes, jouant un rôle de catalyseur permettant la photosynthèse. Elle se trouve dans les chloroplastes qui sont principalement localisés dans les feuilles.

- 1) Quelle est la différence entre une *teinture* et un *pigment* ?
- 2) D'où vient le nom *chlorophylle*? Y a-t-il une relation entre ce nom et le nom de l'élément *chlore* ?
- 3) Qu'est-ce que la photosynthèse ? Donner l'équation de la réaction modélisant le processus de photosynthèse. Indiquer, en le justifiant le plus précisément possible, la nature de cette réaction.

Le glucose est à l'origine de la formation d'amidon dans les plantes.

- 4) Pour chacune de ces deux molécules, proposer une représentation qui donne le maximum d'informations sur leurs caractéristiques respectives. Justifier brièvement votre choix.
- 5) Quel est le type de réaction permettant le passage du glucose en amidon ?
- 6) Quel est l'intérêt biochimique de cette transformation ?

La photosynthèse réalisée par les plantes aquatiques s'effectue à l'aide du dioxygène dissous dans l'eau. On peut déterminer la quantité de dioxygène dissous dans une eau par la méthode de Winkler. On s'appuie sur le diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse fourni en annexe pour illustrer cette méthode.

- 7) Déterminer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de Manganèse(II), pour une concentration molaire apportée en ions manganèse de $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.
- 8) Etablir l'équation de la frontière entre les domaines d'existence de MnO_2 et Mn_2O_3 , qui débute à une valeur de pH égale à 4,5.
- 9) Superposer, sur le diagramme fourni, le diagramme simplifié de l'élément iode en milieu acide (formes I_2 , I_3^- et I^-) ainsi que celui des couples de l'eau.

Rendre avec la copie le diagramme de potentiel-pH figurant en annexe, complété avec les différentes constructions.

Dans la méthode de Winkler, on ajoute à l'eau à analyser du sulfate de manganèse et de la potasse pour obtenir, après agitation, un précipité marron. L'addition d'acide sulfurique puis d'iodure de potassium conduit à une solution jaune. Cette solution est dosée par une solution de thiosulfate de sodium.

- 10) Expliquer en quelques lignes, en vous appuyant sur les observations expérimentales et le diagramme potentiel-pH précédemment tracé, le principe de la méthode de Winkler. Ecrire les équations des réactions successives mises en jeu. Quelles précautions opératoires doivent être prises ?
- 11) Lors du titrage, on utilise un indicateur coloré. Donner un exemple d'indicateur adapté à ce dosage et expliquer brièvement son rôle et ses contraintes d'utilisation.

- 12) La méthode de Winkler peut permettre de vérifier si une eau est potable ou non. Donner une estimation de la concentration massique en dioxygène dans une eau potable à température ambiante.

Une autre méthode de mesure quantitative du dioxygène est l'utilisation d'une « électrode spécifique à oxygène » ; celle-ci est constituée d'une cathode en platine et d'une anode en argent. On impose une différence de potentiel de 700 mV entre les électrodes. L'électrolyte est une solution aqueuse de chlorure de potassium. Une membrane de téflon permet le passage du dioxygène vers la solution aqueuse, mais est imperméable à l'eau et aux ions (voir Figure 1). On admettra qu'il y a équilibre de part et d'autre de la membrane entre O_2 dissous au sein de « l'électrode » et O_2 dissous au sein de la solution à analyser.

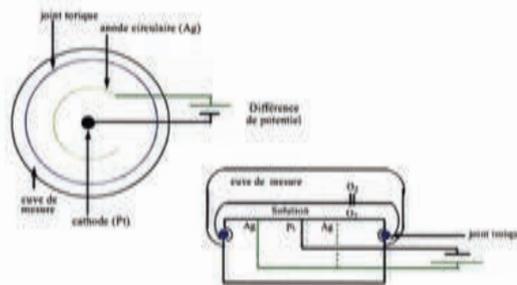


Figure 1 : Représentations schématiques d'une « électrode à oxygène »

- 13) Écrire les équations des réactions se produisant aux électrodes.
 14) Prévoir l'allure des courbes intensité-potential correspondantes.
 15) Justifier l'apparition d'un courant proportionnel à la concentration en O_2 dissous.

Pour étalonner cette électrode, on peut utiliser, à température fixée, l'air ambiant et une solution à concentration nulle de dioxygène.

- 16) Quelle relation existe-il entre la concentration en dioxygène dissous et l'air ambiant. De quel(s) paramètre(s) dépend cette relation ?
 17) Proposer une méthode d'obtention d'une solution à concentration nulle en dioxygène.

Des mesures de concentration (en $mmol L^{-1}$) en dioxygène dissous au cours du temps dans une solution contenant des plantes et des ions hydrogénocarbonate (source de dioxyde de carbone), successivement placée à l'obscurité (environ 3 minutes) et à la lumière (entre 3 et 6 minutes environ), conduit à une courbe représentée en figure 2.

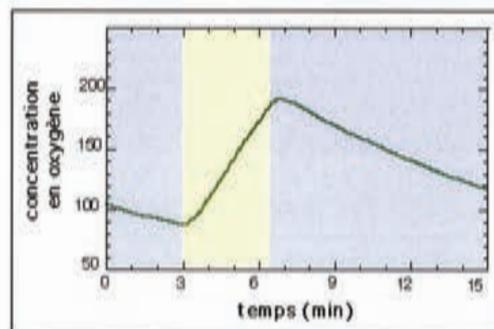


Figure 2 : Evolution temporelle de la concentration en dioxygène dans une solution contenant des plantes et successivement placée dans l'obscurité et à la lumière

- 18) Expliquer qualitativement l'évolution de la courbe.
- 19) En déduire une estimation des valeurs de vitesses respectives de consommation et de production de dioxygène.

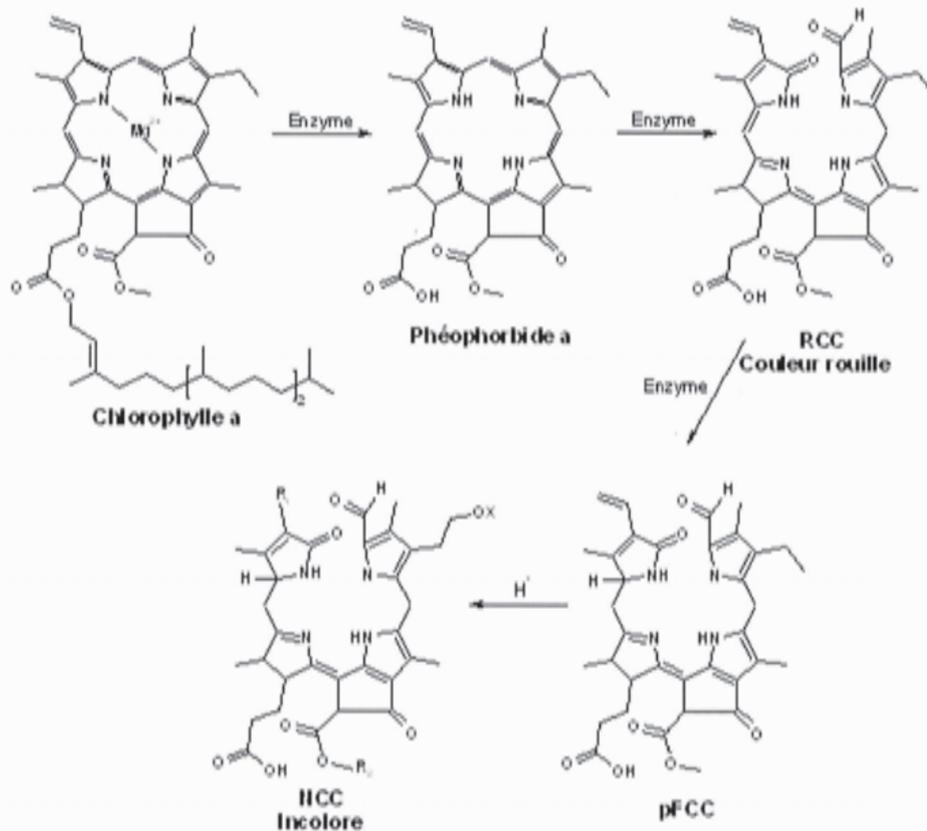
La molécule de chlorophylle est composée d'une partie comprenant quatre noyaux pyrroles, ce qui est commun à de nombreux systèmes colorés.

- 20) Donner un exemple d'une autre structure tétrapyrrolique colorée.

Les chlorophylles a et b diffèrent par la présence d'un groupe $-CHO$ (sur la chlorophylle b) à la place d'un groupe $-CH_3$ sur un pyrrole. Elles peuvent ainsi être séparées par chromatographie.

- 21) Quelle propriété de la molécule est modifiée par cette substitution ?
- 22) Par chromatographie sur colonne de silice avec un éluant de type cyclohexane, que peut-on attendre comme ordre pour l'élué des deux chlorophylles a et b ?

On assiste à l'automne à un changement de couleur du vert au jaune-orangé des feuilles d'arbres. La chlorophylle se dégrade progressivement en d'autres composés comme l'indique le schéma suivant :



- 23) D'où provient finalement le jaune-orangé des feuilles après dégradation complète de la chlorophylle ?

B. Des pigments synthétiques : Le bleu égyptien et le bleu Han

Le **bleu égyptien** est un solide composite contenant de la cuprorivaite de formule $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ (qui donne la couleur bleue), des polymorphes de la silice et des phases silicatées amorphes. C'est sans doute le premier pigment à avoir été synthétisé lors du 3^e millénaire avant JC ; il a été retrouvé dans l'ensemble du bassin méditerranéen dans de nombreuses œuvres picturales (figure 3). Ce pigment était synthétisé à partir de minerai de cuivre (CuO) mélangé à du calcaire (CaCO_3), de la cendre provenant de la combustion de végétaux (qui apporte des oxydes alcalins jouant le rôle de fondant) et de la silice. Le mélange était alors chauffé pendant plusieurs heures à 800-1000 °C pour obtenir un pigment bleu intense.

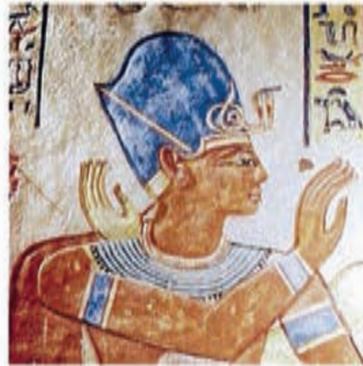


Figure 3 : Bas-relief égyptien

- 24) Que contiennent principalement les cendres provenant de la combustion de végétaux ?
- 25) Qu'est-ce qu'un agent fondant ? Sur quels principes thermodynamiques son utilisation repose-t-elle ?
- 26) Donner l'équation de la réaction de synthèse de la cuprorivaite à partir de l'oxyde de cuivre, du calcaire et de la silice.
- 27) Déterminer les nombres d'oxydation des différents éléments présents dans la cuprorivaite. En déduire l'élément à l'origine de la couleur de ce composé.
- 28) Donner la structure électronique et le terme spectroscopique fondamental de l'atome de cuivre et de l'ion cuivre II.

Le spectre d'absorption du bleu égyptien est représenté ci-dessous (figure 4).

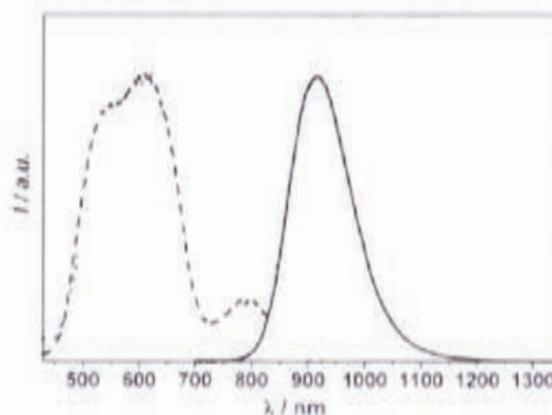


Figure 4 : spectre d'absorption du bleu égyptien (pointillé) et spectre de fluorescence (trait plein).

- 29) L'environnement local de l'ion cuivre II dans le bleu égyptien est-il octaédrique ? tétraédrique ? Justifier. Sachant que la coordinence du cuivre est égale à 4, quelle(s) géométrie(s) pourrait-on avoir localement ?
- 30) La géométrie locale autour du cuivre aurait-elle pu être prévue à partir de l'intensité de la teinte du bleu égyptien (i.e. son coefficient d'absorption molaire) ?

Le bleu égyptien présente un pic de fluorescence intense vers 930 nm qui peut être utilisé pour le distinguer d'autres pigments bleus.

- 31) Comment peut-on observer la fluorescence d'un pigment ? Donnez deux utilisations de pigments fluorescents dans la vie de tous les jours.

La cuprorivaite possède une structure lamellaire dans laquelle les atomes de cuivre sont entourés dans une géométrie locale plan carré par des tétraèdres de silicates (représentés par SiO_4 sur la figure 5).

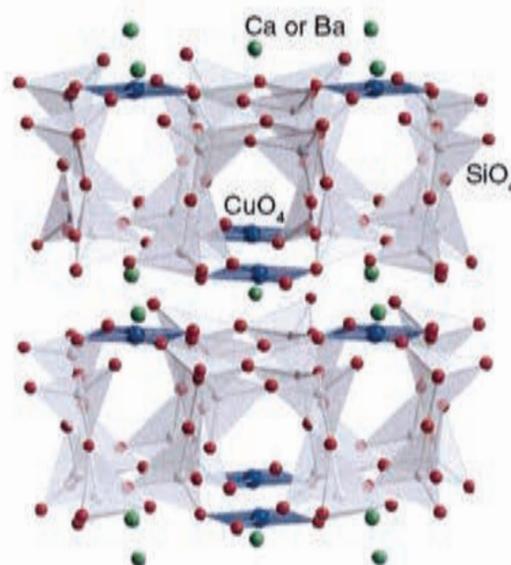


Figure 5 : Structure de la cuprorivaite.

Dans la suite du problème, pour simplifier, on modélise le centre actif du bleu égyptien par un cluster plan carré de CuO_4^{6-} . Pour l'étude des orbitales moléculaires d'un tel complexe, seules les interactions entre les ligands O^{2-} et le métal seront considérées, les interactions entre ligands seront négligées.

- 32) Au total, combien d'électrons de valence sont présents dans le cluster ? Quelle approximation (énergétique) peut-on faire ici sur les orbitales atomiques 2s de l'oxygène ?
- 33) Quel est le groupe de symétrie associé à ce cluster plan carré ? Comment déterminer simplement la représentation irréductible des orbitales de valence du cuivre ? Donner ces représentations.
- 34) Montrer que, par symétrie, les orbitales p des 4 atomes d'oxygène peuvent être subdivisées en 3 sous-groupes : σ , $\pi_{//}$ et π_{\perp} .
- 35) Pour ces 3 sous-groupes, représenter les orbitales correspondantes et en déduire leurs représentations irréductibles.

- 36) En déduire les orbitales de symétrie associées aux représentations irréductibles des ligands et du métal.
- 37) Quelles sont les orbitales de symétrie des ligands qui peuvent interagir avec celles du métal ? Préciser si cette interaction est du type σ , π , δ ... et si cette interaction est forte ou non.
- 38) Construire le diagramme d'orbitales moléculaires du complexe en précisant :
 - a. La symétrie des OM.
 - b. La représentation schématique de ces OM en respectant qualitativement le poids relatif des différentes OA les constituant.
 - c. Le caractère liant, anti-liant ou non liant de ces OM.
 - d. Le remplissage électronique.
- 39) À combien de transitions électroniques majoritairement d-d s'attend-on ? Quels sont les termes spectroscopiques attendus pour ces transitions (on pourra utiliser un principe d'équivalence) ?
- 40) Attribuer les pics d'absorption expérimentaux à ces transitions. Ces transitions sont-elles permises ? Si non, pourquoi les observe-t-on ?
- 41) Pourquoi les pics d'absorption sont-ils larges ?
- 42) Sachant que la fluorescence du bleu égyptien associée au pic de fluorescence à 930 nm est liée à la désexcitation de la transition électronique de plus basse énergie précédente, expliquer qualitativement le phénomène de fluorescence dans ce composé.

Le bleu Han est apparu en Chine pendant la période Zhou (1045-771 avant JC) (figure 6) ; les atomes de calcium de la cuprorivaite du bleu Egyptien sont remplacés dans le bleu Han par des atomes de baryum pour donner un composé isostructural de formule $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$.



Figure 6 : Exemples de bleu Han : pigment moderne (gauche), sur statue de terre cuite (à droite).

- 43) D'après les données fournies, quel est l'effet de la substitution du calcium par le baryum sur le champ cristallin du complexe établi avec l'ion cuivre II ?
- 44) Expliquer cet effet, en vous appuyant sur la modification des mailles cristallines induite par la substitution du calcium par le baryum.
- 45) Ces deux composés absorbent dans l'UV, les pics d'absorption correspondants étant très intenses ($\epsilon \approx 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). À quel type de transition correspondent ces pics ? Justifier l'ordre de grandeur du coefficient d'absorption molaire.