



MINISTÈRE
DE L'ÉDUCATION
NATIONALE, DE
L'ENSEIGNEMENT
SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE

EAE PHC 3

SESSION 2016

AGRÉGATION CONCOURS EXTERNE

Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : CHIMIE

PROBLÈME DE CHIMIE

Durée : 6 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.

A

SESSION 2016

**AGRÉGATION
CONCOURS EXTERNE**

Section : PHYSIQUE-CHIMIE option CHIMIE

ÉPREUVE ÉCRITE PROBLÈME DE CHIMIE

RECTIFICATIF

Document A, Page 18, paragraphe II.C, note 7

La note 7 de bas de page est absente.

Lire

⁷ P. De Vreese, N.R. Brooks, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, E. Mattheijs, K. Binnemans, et al., Speciation of copper(II) complexes in an ionic liquid based on choline chloride and in choline chloride/water mixtures., *Inorg. Chem.* 51 (2012) 4972–81.
doi:10.1021/ic202341m

Données

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 :	$k_B = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Constante de Planck :	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Charge élémentaire :	$e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masse de l'électron :	$m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Vitesse de la lumière dans le vide :	$c_0 = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Permittivité du vide :	$\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Pression standard :	$p^\circ = 100 \text{ kPa}$
Concentration standard :	$c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$
Molalité standard :	$m^\circ = 1 \text{ mol kg}^{-1}$

Masse molaire atomique et densité de l'or [Au(CN)₂]⁻

$$M_{\text{Au}} = 197 \text{ g mol}^{-1} \quad d_{\text{Au(s)}} = 19,3$$

Constante de formation du complexe

$$\beta_2([\text{Au}(\text{CN})_2]^-) = 10^{38}$$

Potentiels standard dans l'eau à 298 K

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,7996 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,159 \text{ V}$$

Données thermodynamiques de l'acétate de sodium trihydraté NaC₂H₃O₂ · 3 H₂O

$$T_{\text{fus}} = 58^\circ\text{C}$$

$$\text{Chaleur latente de fusion : } 264,18 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$\text{Capacité thermique massique: } 1,7 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ (solide), } 2,9 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ (liquide)}$$

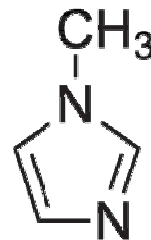
Formules utiles

Éthylène-glycol (éthane-1,1-diol) : HOCH₂CH₂COH

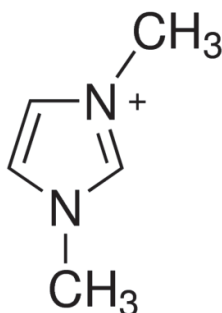
Choline (2-hydroxyéthyl-triméthylazanium) (CH₃)₃N⁺-CH₂-CH₂-OH

Imidazole (1,3-diazacyclopenta-2,4-diène)

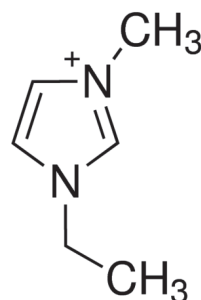
1-Méthylimidazole (noté MeIm)



1,3-diméthylimidazolium (noté C₁mim⁺)



1-éthyl-3-méthylimidazolium (noté C₂mim⁺)



IUPAC Periodic Table of the Elements

1

1

H

hydrogen

[1.007, 1.009]

2

2

He

helium

4.003

3

3

Li

lithium

[6.938, 6.997]

4

4

Be

beryllium

9.012

11

11

Na

sodium

22.99

12

12

Mg

magnesium

[24.30, 24.31]

19

19

K

potassium

39.10

20

20

Ca

calcium

40.08

37

37

Rb

rubidium

85.47

38

38

Sr

strontium

87.62

55

55

Cs

caesium

132.9

56

56

Ba

barium

137.3

87

87

Fr

francium

88

88

Ra

radium

57

57

La

lanthanum

138.9

58

58

Ce

cerium

140.1

59

59

Pr

praseodymium

140.9

60

60

Nd

neodymium

144.2

61

61

Pm

promethium

62

62

Sm

samarium

150.4

63

63

Eu

europium

152.0

64

64

Gd

gadolinium

157.3

65

65

Tb

terbium

158.9

66

66

Dy

dysprosium

162.5

67

67

Ho

holmium

164.9

68

68

Er

erbium

167.3

69

69

Tm

thulium

168.9

70

70

Yb

ytterbium

173.1

71

71

Lu

lutetium

175.0

89

89

Ac

actinium

90

90

Th

thorium

232.0

91

91

Pa

protactinium

231.0

92

92

U

uranium

238.0

93

93

Np

neptunium

94

94

Pu

plutonium

95

95

Am

americium

96

96

Cm

curium

97

97

Bk

berkelium

98

98

Cf

californium

99

99

Es

einsteinium

100

100

Fm

fermium

101

101

Md

mendelevium

102

102

No

nobelium

103

103

Lr

lawrencium

13

5

B

boron

[10.80, 10.83]

14

6

C

carbon

[12.00, 12.02]

15

7

N

nitrogen

[14.00, 14.01]

16

8

O

oxygen

[15.99, 16.00]

17

9

F

fluorine

19.00

13

13

Al

aluminium

26.98

14

14

Si

silicon

[28.08, 28.09]

15

15

P

phosphorus

30.97

16

16

S

sulfur

[32.05, 32.08]

17

17

Cl

chlorine

[35.44, 35.46]

11

30

Zn

zinc

65.38(2)

12

31

Ga

gallium

69.72

13

32

Ge

germanium

72.63

14

33

As

arsenic

74.92

15

34

Se

selenium

78.96(3)

16

35

Br

bromine

[79.90, 79.91]

17

36

Kr

krypton

83.80

11

47

Ag

silver

107.9

12

48

Cd

cadmium

112.4

13

49

In

indium

114.8

14

50

Sn

tin

118.7

15

51

Sb

antimony

121.8

16

52

Te

tellurium

127.6

17

53

I

iodine

126.9

18

54

Xe

xenon

131.3

11

79

Au

gold

197.0

12

80

Hg

mercury

200.6

13

81

Tl

thallium

[204.3, 204.4]

14

82

Pb

lead

207.2

15

83

Bi

bismuth

209.0

16

84

Po

polonium

17

85

At

astatine

18

86

Rn

radon

11

111

Rg

roentgenium

12

112

Cn

copernicium

13

114

Fl

flerovium

14

116

Lv

livermorium

Développement de nouveaux solvants, les liquides ioniques et les solvants eutectiques profonds

Ce sujet s'intéresse aux développements récents de nouveaux solvants que sont les liquides ioniques et les solvants eutectiques profonds.

- 1) Définir le terme *solvant*. Identifier les propriétés caractéristiques attendues d'un solvant en vous appuyant sur des exemples (25 lignes).
- 2) Discuter en quelques lignes les enjeux actuels concernant les solvants.

La première partie du sujet s'intéresse aux propriétés physico-chimiques des liquides ioniques à température ambiante et à leurs propriétés de solvants avant d'aborder quelques unes de leurs applications. La seconde partie est consacrée aux solvants eutectiques profonds ; après avoir revu le comportement eutectique à l'aide de diagrammes de phases, les propriétés et applications de solvants obtenus à partir de ce comportement seront examinées.

PLAN

I. Liquides ioniques

- I.A. Propriétés des liquides ioniques
 - I.A.1. Interactions entre les ions et états physiques
 - I.A.2. Polarité et propriétés de solvant
- I.B. Applications des liquides ioniques
 - I.B.1. Une application industrielle : le procédé BASIL
 - I.B.2. Étude des mécanismes d'échange de ligands
 - I.B.3. Études des propriétés semi-conductrices et structurales de boîtes quantiques

II. Solvants eutectiques profonds

- II.A. Diagrammes de phases et eutectiques
- II.B. Propriétés électrochimiques des solvants eutectiques profonds
- II.C. Structures des complexes dans les solvants eutectiques profonds

Le sujet se compose de deux parties indépendantes au sein desquelles plusieurs sous-parties sont elles-mêmes indépendantes les unes des autres.

Certaines questions ouvertes nécessitent de développer des démarches en autonomie ; leur poids dans le barème prend en compte la durée nécessaire à leur résolution. Certaines questions nécessitent d'ajouter des ordres de grandeurs non fournis dans les données.

L'importance de la communication écrite pour un futur enseignant conduit à exiger de la clarté dans la présentation, la rédaction et le tracé des schémas.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur ou une imprécision dans l'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

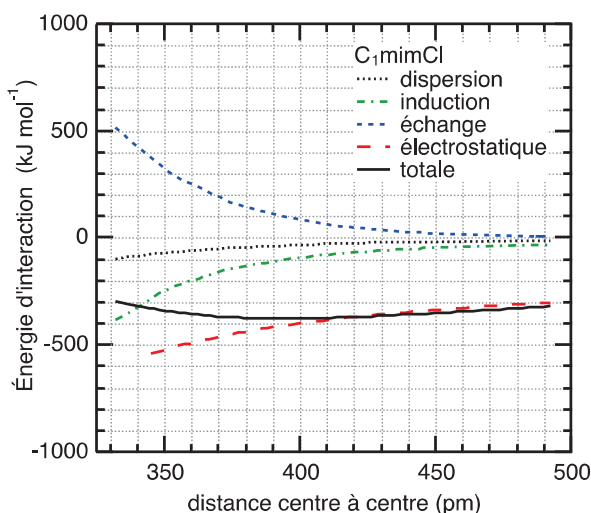
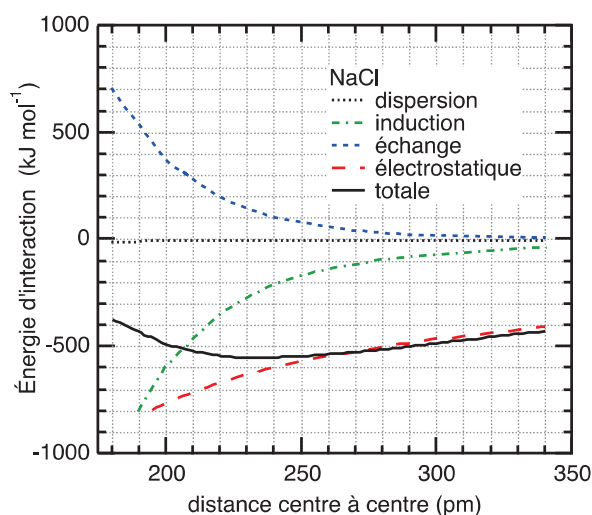
I. Liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des sels présentant une température de fusion de l'ordre de 100 °C au maximum. Ils présentent de nombreuses qualités comme une faible pression de vapeur, une faible inflammabilité et de bonnes inerties chimique et thermique. Cette première partie traite des origines physiques de la température de fusion relativement basse de ces sels avant d'aborder la polarité de ces solvants.

I.A. Propriétés des liquides ioniques

I.A.1. Interactions entre les ions et états physiques

Les graphes ci-dessous représentent les énergies des différents types d'interaction entre les ions Na^+ et Cl^- dans NaCl d'une part (gauche) et entre les ions 1,3-diméthylimidazolium(C_1mim^+) et Cl^- dans le liquide ionique C_1mimCl d'autre part (droite) issus de calculs de S. Zahn et coll.¹

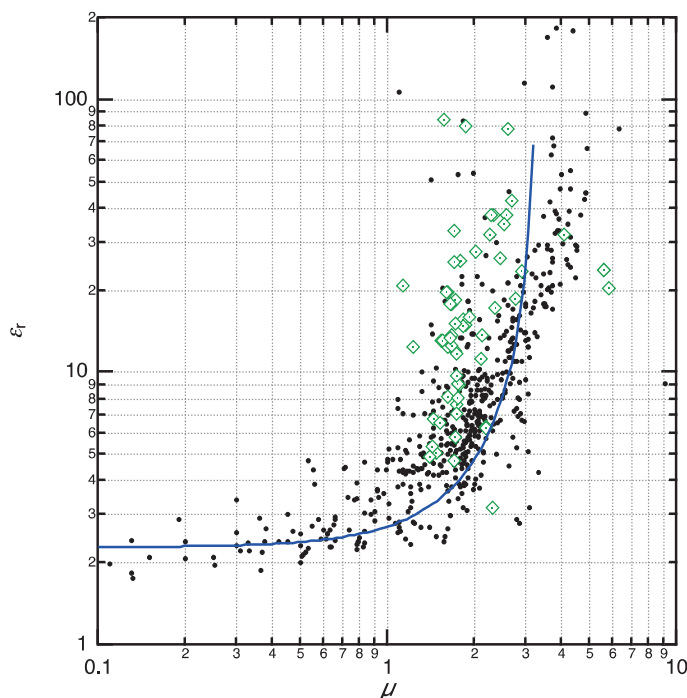


- 3) Expliquer, le plus précisément possible la nature des interactions calculées par S. Zahn : définition, origine, portée et éventuellement expression littérale.
- 4) Commenter, pour chaque type d'interaction les analogies et les différences entre NaCl et C_1mimCl .
- 5) Comparer la cohésion de ces deux composés.
- 6) À l'échelle microscopique et macroscopique, citer le(s) critère(s) permettant de différencier un solide d'un liquide. Indiquer si les courbes permettent de rendre compte de la différence de température de fusion entre NaCl (1074 K) et C_1mimCl (398 K).

¹ S. Zahn, F. Uhlig, J. Thar, C. Spickermann, B. Kirchner, Intermolecular forces in an ionic liquid ([Mmim][Cl]) versus those in a typical salt (NaCl), *Angew. Chem.* 47 (2008) 3639–41. doi:10.1002/anie.200705526.

I.A.2. Polarité des liquides ioniques et propriétés de solvant

Sur le graphique suivant, on a reporté la valeur de la constante diélectrique ϵ_r de nombreux solvants en fonction du moment dipolaire μ (en Debye) des molécules les constituant. Des losanges identifient les solvants comportant le groupe caractéristique hydroxyle (OH) comme l'eau ou les alcools.



7) Décrire, en quelques lignes, une méthode pour déterminer la constante diélectrique ϵ_r d'une substance.

Pour interpréter la tendance observée, on peut utiliser la relation de Clausius-Mossotti :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\rho N_A}{3M\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{k_B T} \right)$$

avec ρ la masse volumique, et M la masse molaire.

8) Donner la signification de la grandeur α intervenant dans la relation de Clausius-Mossotti.

9) Établir la fonction $\epsilon_r = f(\mu)$ donnée par le modèle de Clausius-Mossotti.

La courbe continue sur le graphe précédent donne l'allure de cette fonction pour des valeurs typiques fixes des paramètres de ρ , M et α .

10) Confronter le modèle et les données, puis interpréter qualitativement l'évolution observée.

11) Proposer une amélioration pour effectuer une confrontation plus quantitative.

12) Interpréter l'écart à la tendance observée pour la plupart des molécules de solvant possédant un groupe caractéristique hydroxyle.

Izgorodina et coll.² ont relevé les constantes diélectriques de liquides (ϵ_r à fréquence nulle et ϵ_{opt} pour les fréquences optiques) et calculé les moments dipolaires des anions et des cations. Les valeurs sont regroupées dans le tableau ci-dessous avec celles correspondant à des solvants usuels.

Solvants	ϵ_{opt}	ϵ_r	μ_+	μ_-
[C ₂ mim][NTf ₂]	1,95	12	1,62	3,90
[C ₂ mim][BF ₄]	1,96	12,9	1,62	0
[C ₂ mim][CF ₃ SO ₃]	2,05	15,1	1,62	4,02
[C ₂ mim][EtSO ₄]	2,18	27,9	1,62	5,79
[EtNH ₃][NO ₃]	2,12	26,2	3,86	0
H ₂ O	1,78	78,0		1,85
Acétone	1,84	20,7		2,85
Cyclohexane	2,02	2,02		0
Dichlorométhane	2,03	8,93		1,55
Diéthyléther	1,83	4,33		1,30
Éthanol	1,85	24,5		1,69

NTf₂ = bis(trifluorométhylsulfonyle)imide = [F₃C-SO₂-N-SO₂-CF₃]⁻, Et = CH₃CH₂

13) Pour chaque anion, écrire sa formule mésomère la plus représentative. Prédire sa forme géométrique et l'existence ou l'absence de moment dipolaire, confronter aux valeurs calculées.

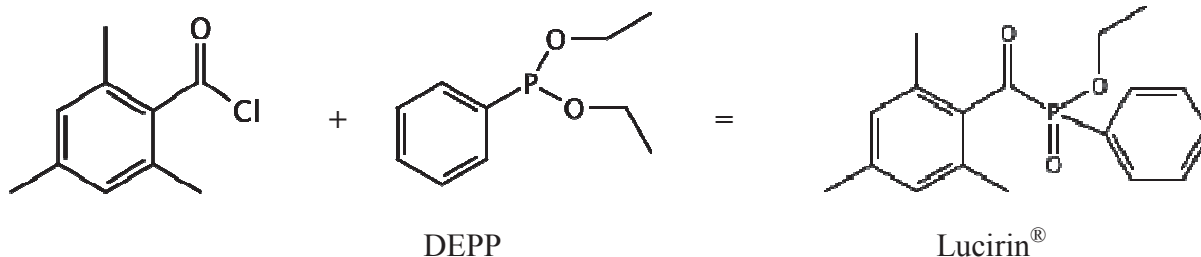
14) Proposer une méthode de détermination de la constante diélectrique aux fréquences optiques ϵ_{opt} et justifier le fait que sa valeur est inférieure à la valeur de la constante diélectrique à fréquence nulle.

15) Situer les liquides ioniques et les solvants usuels sur le graphe $\epsilon_r = f(\mu)$ sur le graphe. Comparer leurs propriétés et conclure sur leurs caractéristiques comme solvant.

I.B. Applications des liquides ioniques

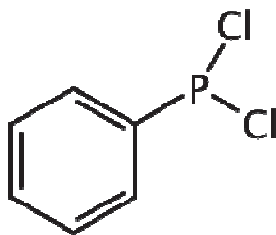
I.B.1. Une application industrielle : le procédé BASIL

Une des applications industrielles les mieux connues des liquides ioniques est le procédé BASIL qui a permis d'améliorer la synthèse de la diéthoxyphénylphosphine (DEPP) Ph-P(OEt)₂, intermédiaire de synthèse de la Lucirin[®], photoamorçeur utilisé pour le durcissement UV. Le procédé BASIL a été reconnu *Innovation for Growth Award* en 2004 par *European Chemical News*.



² E.I. Izgorodina, M. Forsyth, D.R. Macfarlane, On the components of the dielectric constants of ionic liquids: ionic polarization?, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 2452–8. doi:10.1039/b815835e.

Pour former la DEPP, on fait réagir la dichlorophénylphosphine, représentée ci-dessous, avec deux équivalents d'éthanol.



Les températures de fusion de composés prenant part au procédé sont regroupées ci-dessous :

$$T_{\text{fus}}(\text{PhPCl}_2) = -51\text{ }^{\circ}\text{C} \quad T_{\text{fus}}(\text{NEt}_3) = -115\text{ }^{\circ}\text{C} \quad T_{\text{fus}}(\text{NEt}_3\text{HCl}) = 261\text{ }^{\circ}\text{C} \quad T_{\text{fus}}(\text{ClHMeIm}) = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$$

16) Expliquer ce que signifie « *photoamorçeur utilisé pour le durcissement UV* ».

17) Écrire l'équation de la réaction de synthèse de la DEPP.

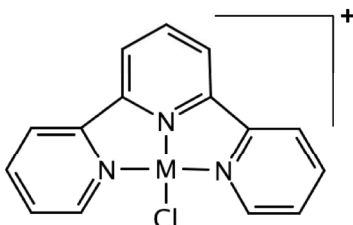
Le sous-produit formé de cette réaction est à l'origine d'une réaction parasite. Pour l'éliminer, on utilise des amines.

18) L'ancien procédé utilisait la triéthylamine et nécessitait une filtration car la DEPP est sensible à l'hydrolyse. Le nouveau procédé utilise la méthylimidazole et conduit au chlorure de méthylimidazolium. Écrire l'équation de la réaction mise en œuvre pour éliminer le sous-produit dans chacun des deux procédés en indiquant les états physiques des produits dans les conditions de production ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

19) Sachant que le chlorure de méthylimidazolium et la DEPP ne sont pas miscibles, expliquer pourquoi la production par unité de temps et de volume a pu passer de $8\text{ kg m}^{-3}\text{ h}^{-1}$ à $690000\text{ kg m}^{-3}\text{ h}^{-1}$ (le rendement passant de 50% à 98%). On proposera une étape pour la régénération de la méthylimidazole.

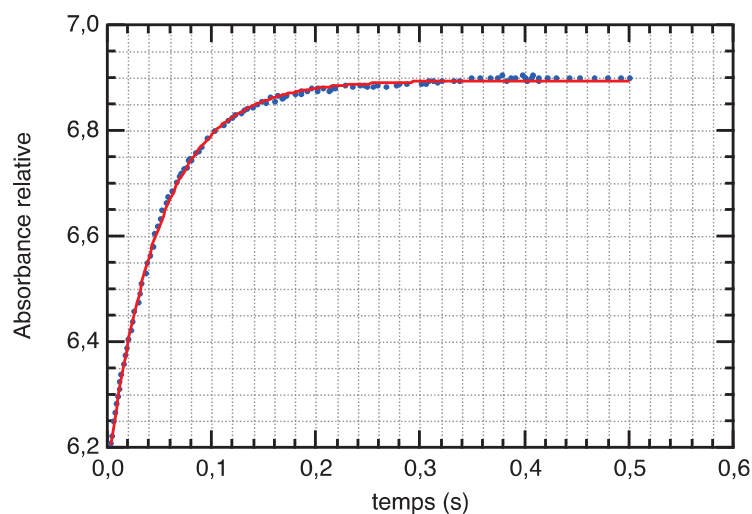
I.B.2 Étude de mécanisme d'échange de ligands dans un complexe

Illner et coll. ont étudié³ les mécanismes d'échange de ligands dans les complexes de type $[\text{M}(\text{terpy})\text{Cl}]^+$ où M est un métal de transition et terpy le ligand 2,2':6',2''-ter-pyridine, dans différents solvants : eau, méthanol, un liquide ionique. Le complexe $[\text{M}(\text{terpy})\text{Cl}]^+$ est représenté ci-dessous.



³ P. Illner, S. Kern, S. Begel, R. van Eldik, Rapid ligand substitution reactions in ionic liquids studied by stopped-flow technique., *Chem. Commun.* (2007) 4803–5. doi:10.1039/b711563f.

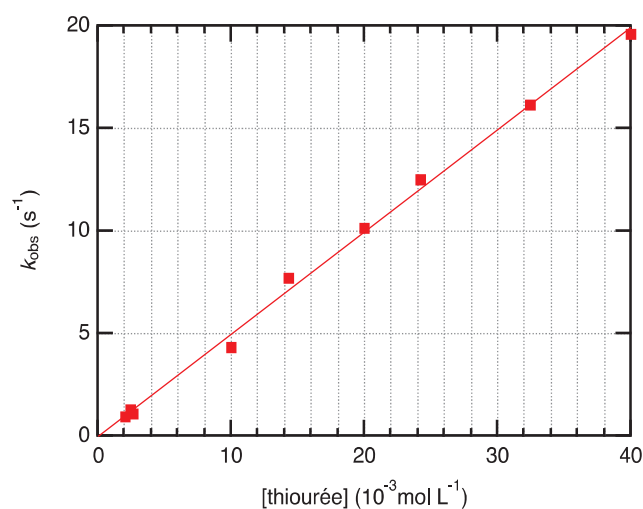
L'étude de la réaction d'échange de ligand à 25 °C s'effectue dans le liquide ionique [C₂mim][NTf₂] (bis(trifluorométhylsulfonyle)imidure de 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium). Le mélange initial est constitué de thiourée (H₂N-CS-NH₂) à 40 mmol L⁻¹ et de complexe [Pt(terpy)Cl]⁺ à 0,2 mmol L⁻¹. Le suivi cinétique s'effectue par mesure de l'absorbance à 360 nm. L'évolution de l'absorbance du mélange en fonction du temps est représentée ci-dessous.



Cette évolution temporelle peut être modélisée par la fonction $A(t)$ telle que :

$$A(t) = A_{\infty} - ae^{-k_{\text{obs}}t}$$

avec $A_{\infty} = 6,89$, $a = 0,73$ et $k_{\text{obs}} = 19,7 \text{ s}^{-1}$. Les auteurs ont complété l'expérience précédente en modifiant la concentration initiale en thiourée et ils ont observé l'évolution suivante du paramètre k_{obs} :

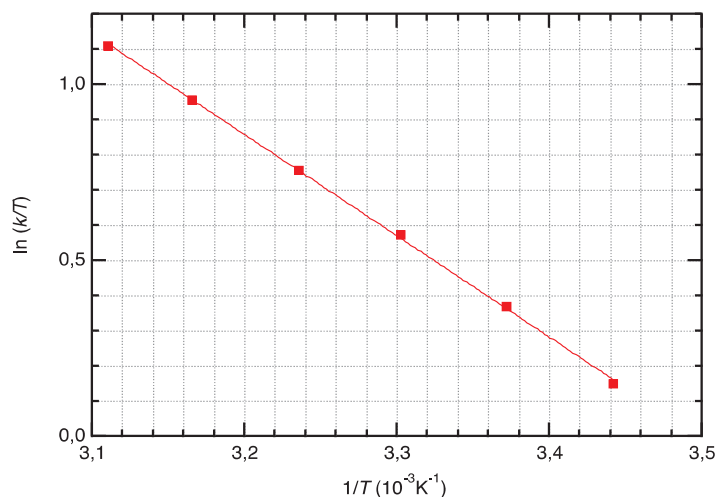


- 20) Indiquer le nombre d'oxydation du métal M dans le complexe [M(terpy)Cl]⁺.
- 21) Proposer, en la justifiant, une forme géométrique pour le complexe [Pt(terpy)Cl]⁺.
- 22) Déterminer la loi de vitesse de la réaction et en déduire la valeur de la constante de vitesse de la réaction k à 25 °C.
- 23) Proposer un mécanisme pour la réaction de substitution étudiée. Indiquer l'étape cinétiquement déterminante après l'avoir définie.

Pour accéder aux grandeurs d'activation, les auteurs ont fait varier la température T et analysé les résultats dans le cadre de la théorie d'Eyring-Polanyi où la constante de vitesse k s'écrit :

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT}}$$

avec $\Delta_r G^\ddagger$ enthalpie libre d'activation de la réaction d'échange. Les auteurs ont tracé le graphique expérimental ci-dessous.



24) Situer à 10 ans près la date d'introduction de la théorie d'Eyring-Polanyi et décrire succinctement les hypothèses associées.

25) Montrer que l'équation d'Eyring-Polanyi permet d'extraire des résultats expérimentaux les valeurs des paramètres $\Delta_r H^\ddagger$ et $\Delta_r S^\ddagger$ de la réaction d'échange et déterminer ces valeurs.

26) Vérifier l'adéquation de ces valeurs avec le mécanisme proposé.

27) Proposer une méthode pour déterminer le volume d'activation $\Delta_r V^\ddagger$ de cette réaction d'échange.

28) Avec le mécanisme précédent, quel signe de $\Delta_r V^\ddagger$ peut-on attendre ? Justifier.

Des expériences analogues ont été conduites dans l'eau et le méthanol et ont conduit aux résultats suivants :

Solvant	k (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	$\Delta_r H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_r S^\ddagger$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	T_{fus} (°C)	ρ (kg L ⁻¹)	η (Pa.s)
[C ₂ mim][NTf ₂]				-17	1,52	34
Eau	2797	29	-82	0	1,00	0,89
Éthanol	1344	35	-67	-98	0,79	0,55

29) Commenter l'intérêt du liquide ionique dans le cas présent. Proposer une explication des similarités et différences observées.

I.B.3. Étude des propriétés semi-conductrices et structurales de boîtes quantiques (quantum dots)

Les liquides ioniques possèdent une bonne inertie électrochimique. Ingole et coll.⁴ ont mis à profit cette propriété pour déterminer électrochimiquement le *gap* de boîtes quantiques (*quantum dots*) de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ de diamètre de l'ordre de 4 nm dispersées dans un mélange dichlorométhane-tétrafluoroborate de 1-butyl-3-méthylimidazolium.

Les valeurs de *gap* déterminées par les auteurs sont regroupées dans le tableau suivant :

Boîte quantique	gap (eV)
CdSe	2,19
$\text{CdS}_{0,2}\text{Se}_{0,8}$	2,32
$\text{CdS}_{0,4}\text{Se}_{0,6}$	2,52
$\text{CdS}_{0,6}\text{Se}_{0,4}$	2,69
$\text{CdS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$	2,89
CdS	3,13

30) Décrire ce qu'est une boîte quantique (*quantum dot*).

31) Définir le terme de *gap* pour un matériau semi-conducteur.

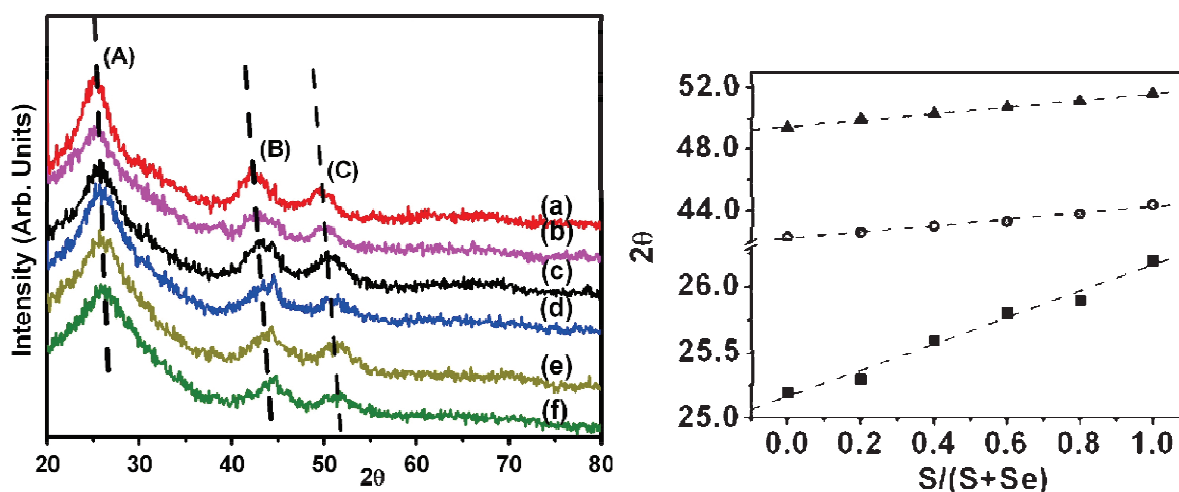
32) Proposer une autre méthode expérimentale de détermination de *gap* que celle choisie par les auteurs.

33) Commenter l'évolution des valeurs de *gap*.

34) La qualification de semi-conducteur pour ces composés est-elle justifiée ?

35) Estimer le *gap* pour la boîte quantique de composition $\text{CdS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ en explicitant votre démarche et les éventuelles hypothèses retenues.

La structure des boîtes quantiques $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ a été étudiée par diffraction des rayons X. L'évolution des maxima de diffractogrammes de rayons X en fonction de x est représentée ci-dessous (raie Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$).



Évolution de la position des pics des diffractogrammes de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ en fonction de x . La courbe (a) correspond à $x = 0$ et la courbe (f) à $x = 1$.

⁴ P.P. Ingole, G.B. Markad, D. Saraf, L. Tatikondewar, O. Nene, A. Kshirsagar, et al., Band Gap Bowing at Nanoscale: Investigation of $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ Alloy Quantum Dots through Cyclic Voltammetry and Density Functional Theory, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 7376–7383. doi:10.1021/jp400021u.

36) Expliquer en quelques lignes en quoi consiste la technique de diffraction de rayons X et comment elle donne accès à la structure cristalline.

Pour exploiter ces courbes, on a recours à la relation suivante : $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$

37) Citer le nom de cette loi. Indiquer la date à laquelle elle a été proposée (à 15 ans près). Donner la signification des différents paramètres figurant dans cette loi.

Lorsqu'on cherche dans les tables de données minéralogiques la structure du sulfure de cadmium, on en trouve deux : la Hawleyite et la Greenockite. Le sulfure de zinc ZnS possède lui aussi deux formes allotropiques de coordinence 4/4 : la blende (ou sphalérite) et la wurtzite.

Ci-dessous figurent les données de diffraction de la Hawleyite et la Greenockite où seuls apparaissent les pics les plus intenses des diffractogrammes.

Hawleyite

2θ	Intensité	h	k	l
26,54	100	1	1	1
30,74	23,16	2	0	0
44,02	51,93	2	2	0
52,14	39,02	3	1	1
70,56	13,46	3	3	1

Greenockite

2θ	Intensité	h	k	l
24,77	59,2	1	0	0
26,46	42,7	0	0	2
28,14	100	1	0	1
36,56	25,87	1	0	2
43,62	45,35	1	1	0
47,76	45,44	1	0	3
51,74	33,96	1	1	2
52,72	15,32	2	0	1
66,66	14,2	2	0	3
70,75	10,85	2	1	1

38) Justifier pourquoi il est légitime de raisonner par analogie entre les structures cristallines de CdS et celles de ZnS.

39) En déduire deux structures possibles pour CdS, la première étant cubique et la seconde hexagonale, et schématiser les mailles correspondantes.

40) Interpréter l'absence de raie de type 1 0 0 dans le diffractogramme de la Hawleyite.

41) Identifier, en le justifiant, la structure cristalline de CdS dans les boîtes quantiques de l'étude. En déduire la structure de CdSe et celles des composés $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$.

42) À l'aide des données, déterminer une relation qui relie le paramètre de maille a à la fraction molaire en soufre x .

43) Sachant que le rayon ionique du cadmium est égal à 92 pm, calculer, en justifiant, les rayons ioniques des ions sulfure et sélénure. Commenter.

44) Proposer un argument pour savoir si les boîtes quantiques de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ sont des structures homogènes ou des mélanges hétérogènes de x boîtes quantiques de CdS et $(1-x)$ boîtes quantiques de CdSe.

II. Solvants eutectiques profonds

Les solvants eutectiques profonds consistent en un mélange d'un sel organique et d'une molécule donneuse de liaison hydrogène. Comme les liquides ioniques décrits dans la partie I, ils peuvent également être liquides à température ambiante et ils sont également peu volatils, peu onéreux et présentent une bonne stabilité thermique.

II.A. Diagrammes de phases et eutectiques

L'acétate de sodium est un produit à faible impact environnemental utilisé pour de nombreuses applications : l'assaisonnement des chips (additif E262), la neutralisation de l'acide sulfurique produit lors de certaines étapes dans l'industrie textile, l'augmentation de la longévité des bétons, etc. L'acétate de sodium est un produit commercial vendu soit sous sa forme anhydre, soit sous sa forme trihydratée. Le composé trihydraté est utilisé dans des chauffeferettes.

Ces chauffeferettes sont constituées d'une enveloppe plastique dans laquelle on trouve de l'acétate de sodium trihydraté et une pièce métallique fine en forme de lentille qui peut être tordue de manière réversible. La chauffeferette est initialement mise dans de l'eau bouillante jusqu'à ce que l'ensemble de l'acétate de sodium trihydraté initialement solide soit transformé en liquide. La chauffeferette est alors sortie hors de l'eau bouillante et laissée à refroidir à température ambiante. L'acétate de sodium trihydraté reste alors liquide. La formation d'acétate de sodium trihydraté solide n'est obtenue que lorsque la pièce métallique est déformée. Cette solidification est associée à un échange d'énergie avec l'extérieur sous forme de chaleur (transfert thermique).



Pour mieux comprendre le phénomène, le diagramme binaire (partiel) entre l'eau et l'acétate de sodium anhydre a été déterminé et est représenté ci-dessous.

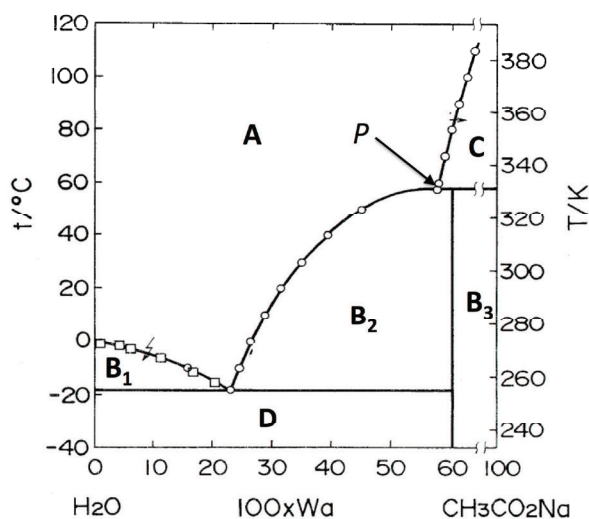


Diagramme binaire du système eau / acétate de sodium en fonction du pourcentage massique en acétate de sodium ($100 \times W_a$).

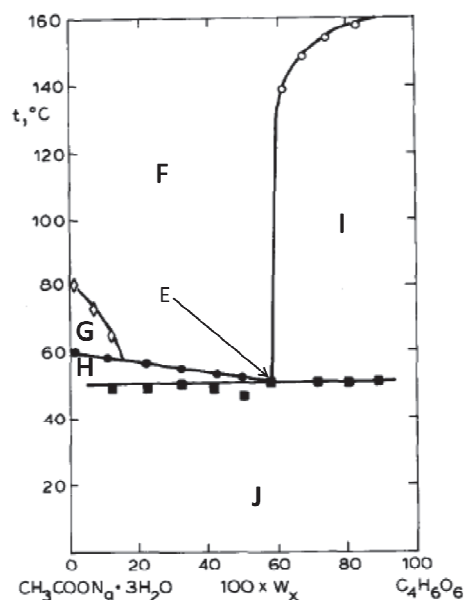
45) Indiquer quel est le goût des chips assaisonnées à l'E262.

46) Écrire l'équation de la réaction de neutralisation de l'acide sulfurique mise en œuvre dans l'industrie textile. Donner les caractéristiques de la réaction. Citer la propriété de l'acétate de sodium intervenant dans cette neutralisation et proposer une interprétation au fait que ce composé soit utilisé plutôt que de la soude.

- 47) Déterminer la fraction massique W_a associé à l'acétate de sodium trihydraté.
- 48) Déterminer la nature des espèces présentes et des phases dans les domaines **A**, **B₁**, **B₂**, **B₃**, **C** et **D**.
- 49) Nommer le point **P**. Indiquer ce qu'il advient de l'acétate de sodium trihydraté lorsqu'on le chauffe.
- 50) Tracer, en la justifiant, l'allure d'une courbe d'analyse thermique correspondant à un échauffement, à partir de la température ambiante, et indiquer les différentes phases présentes :
- d'un solide de composition correspondant à celle de **P**,
 - de l'acétate de sodium trihydraté.
- 51) Indiquer l'état physique de l'acétate de sodium trihydraté à 20 °C. En déduire le phénomène observé dans la chaufferette avant son déclenchement. Expliquer qualitativement pourquoi ce phénomène est particulièrement marqué pour ce composé.
- 52) La déformation du disque métallique conduit à température ambiante à la cristallisation immédiate de l'acétate de sodium trihydraté et à un échange d'énergie sous forme de chaleur (transfert thermique). Proposer une interprétation pour ces deux phénomènes.
- 53) À partir des données, déterminer l'élévation théorique maximale de température d'une chaufferette constituée de 150 g d'acétate de sodium trihydraté initialement totalement liquide. Déterminer alors la température finale si sa température initiale est de 20 °C. La résolution de cette question nécessite la mise en œuvre d'un raisonnement, d'approximations, d'estimation d'ordre de grandeur et l'élaboration d'hypothèses qui seront explicités.
- Ce dispositif est relativement efficace pour stocker de manière réversible de l'énergie, mais on observe une diminution de l'énergie stockée après plusieurs cycles associée à une séparation de phase.
- 54) Proposer un phénomène à l'origine de cette dégradation.

Pour remédier à cette dégradation, de l'acide tartrique peut être ajouté à l'acétate de sodium trihydraté. Le pseudo diagramme binaire acétate de sodium trihydraté/acide tartrique (coupe du diagramme ternaire eau/acétate de sodium/acide tartrique) est donné ci-contre.

Pseudo diagramme binaire en fonction du pourcentage massique en acide tartrique ($100 W_X$).



- 55) Déterminer la nature des espèces et les phases présentes dans les différents domaines **F**, **G**, **H**, **I** et **J** de ce diagramme. Nommer le point **E**.
- 56) Tracer l'allure des courbes d'analyse thermique d'échauffement et indiquer les phases présentes pour le mélange de composition $W_X = 0,1$ et pour celui ayant la composition de **E**.
- 57) Pour limiter les problèmes de séparation de phase, indiquer la composition du mélange qu'il convient de choisir. Justifier.

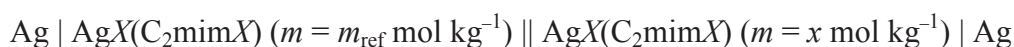
58) Établir, à l'aide d'hypothèses que l'on précisera, l'équation du liquidus pour des compositions en acide tartrique proches de 100 % (loi d'abaissement cryoscopique). On considère en première approximation que l'acétate de sodium trihydraté est une entité chimique unique.

59) Commenter l'hypothèse précédente formulée sur l'acétate de sodium trihydraté. Indiquer comment l'équation du liquidus est modifiée si cette hypothèse n'est plus vérifiée.

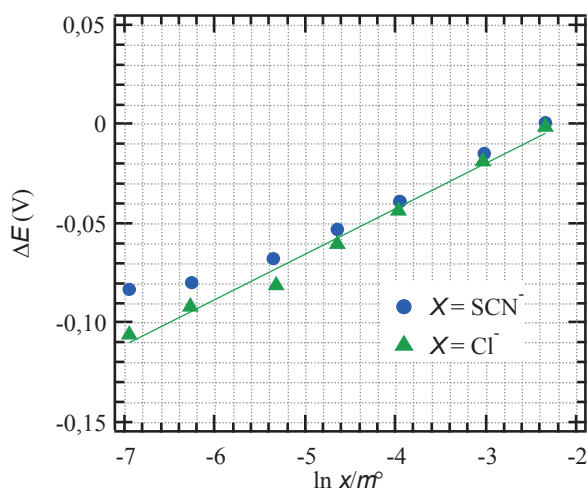
II.B. Propriétés électrochimiques dans les solvants eutectiques profonds (DES)

II.B.1. Détermination de coefficient d'activité

Abbott et coll. se sont intéressés aux propriétés électrochimiques dans les liquides ioniques et les solvants eutectiques profonds.⁵ Dans cette partie, nous considérons les cellules électrochimiques faisant intervenir des anions X^- . Le diagramme symbolique de ces cellules est représenté ci-dessous où la demi-cellule de gauche est une électrode de référence.



L'équipe a mesuré l'évolution de la différence de potentiel ΔE aux bornes de cette cellule en fonction de la molalité m de la solution et tracé le graphe ci-après.



60) Schématiser le dispositif expérimental utilisé par l'équipe de chercheurs pour effectuer ces mesures en précisant le branchement des appareils et la polarité.

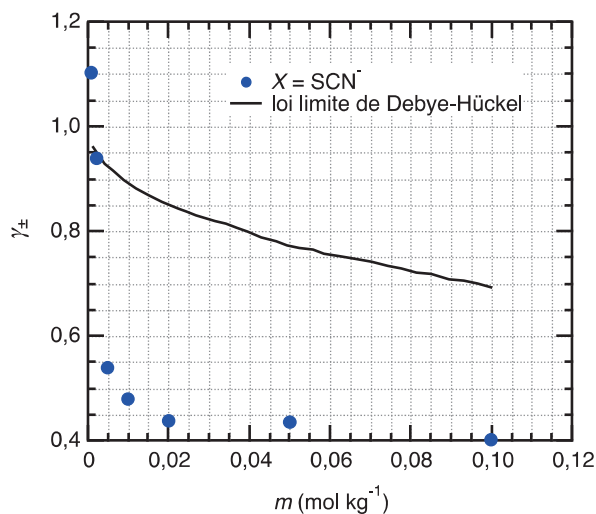
61) Donner la définition de la molalité m et expliquer en quoi cette grandeur est pertinente, notamment pour des études thermodynamiques.

62) Donner la relation qui relie la différence de potentiel mesurée ΔE à la composition de la solution dans le cas d'une solution idéale. Donner le nom de son auteur et l'année de l'établissement de cette relation.

63) Vérifier si l'évolution de la différence de potentiel mesurée est en accord avec la relation précédente.

⁵ A.P. Abbott, G. Frisch, H. Garrett, J. Hartley, Ionic liquids form ideal solutions., *Chem. Commun.* 47 (2011) 11876–11878. doi:10.1039/c1cc14801j.

Pour des solutions plus concentrées, les auteurs ont pu mesurer un écart à l'idéalité, évalué sous la forme d'un coefficient d'activité $\gamma_{\pm}$. Les résultats extraits de l'expérience pour l'anion SCN^- ont été reproduits dans le graphique ci-dessous.



Les auteurs ont comparé leurs résultats à la loi limite de Debye-Hückel :

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{-z^2 e^3 \sqrt{N_A}}{4\pi\sqrt{2} (\epsilon_0 \epsilon_r k_B T)^{\frac{3}{2}}} \sqrt{I}$$

où I est la force ionique de la solution. La courbe correspondant à cette loi limite est représentée par une ligne continue sur le graphe ci-dessus.

64) Donner la définition du coefficient d'activité dans la référence soluté infiniment dilué dans l'échelle des molalités. Dans le cas de cette étude expérimentale, proposer une méthode pour déterminer le coefficient d'activité en fonction de la molalité. Commenter les résultats obtenus par l'équipe de chercheurs.

65) Donner l'expression littérale de la *force ionique*.

66) Expliciter les hypothèses de la loi limite de Debye-Hückel. Discuter de leur validité dans le cadre de l'étude menée par l'équipe.

II.B.2. Réactions rédox dans le solvant éthaline

Dans le solvant éthaline (mélange 1:2 de chlorure de choline et d'éthylène glycol), on a réalisé les cellules suivantes à 298 K :

Pile 1: REF || AgCl(éthaline) ($x \text{ mol kg}^{-1}$) | Ag

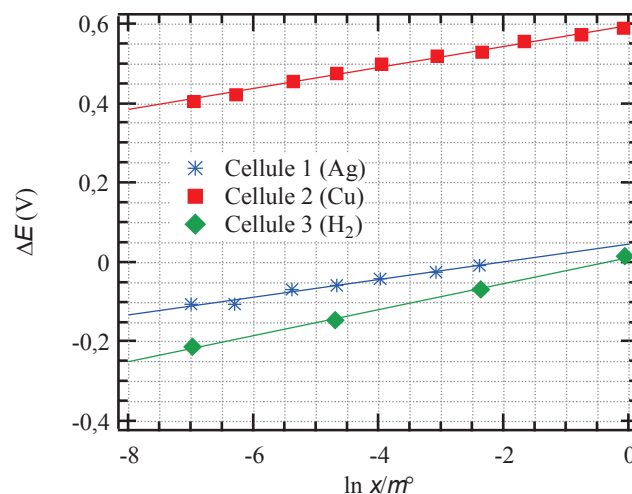
Pile 2: REF || CuCl/CuCl₂ (éthaline) ($m(\text{Cu}^+) = 0,010 \text{ mol kg}^{-1}$; $m(\text{Cu}^{2+}) = x \text{ mol kg}^{-1}$) | Pt

Pile 3: REF || F₃CSO₃H (éthaline) ($x \text{ mol kg}^{-1}$) | H₂ (100 kPa) | Pt

avec REF l'électrode de référence utilisée dans l'étude : Ag | AgCl(éthaline) ($m = 0,10 \text{ mol kg}^{-1}$).

On suppose que les sels sont totalement solubles dans l'éthaline. On prendra comme convention pour les potentiels $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$.

La différence de potentiel ΔE relevée aux bornes de ces trois cellules en fonction de la molalité est reportée sur le graphe suivant :



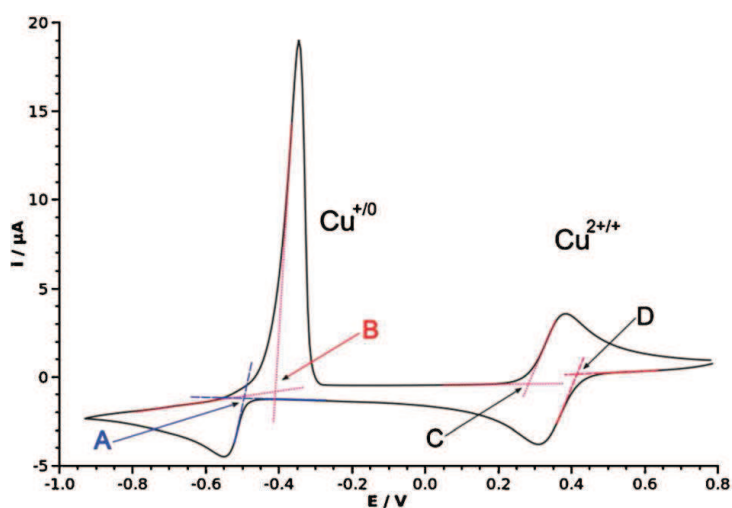
67) Commenter l'allure des courbes observées.

68) Expliquer l'intérêt d'utiliser F_3CSO_3H , dont on donnera le nom usuel ou en nomenclature systématique, comme source de protons.

69) Déterminer les potentiels standard des couples Ag^+/Ag et Cu^{2+}/Cu^+ dans l'éthaline en explicitant votre démarche.

70) Comparer ces valeurs à celles de ces mêmes couples dans l'eau et proposer une interprétation pour rendre compte de la différence.

Abbott et coll. se sont également intéressés aux utilisations métallurgiques des solvants eutectiques profonds.⁶ Les auteurs ont enregistré le voltammogramme (représenté ci-dessous) d'une solution de 20 mmol L⁻¹ de $CuCl_2$ dans l'éthaline sur un disque de platine ($\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$). Dans cette étude, la référence prise pour l'échelle des potentiels est celle du couple $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$.



71) Décrire le dispositif expérimental permettant d'obtenir un voltammogramme et commenter le voltammogramme obtenu par l'équipe.

72) Prévoir l'allure du voltammogramme qui serait obtenu avec l'eau comme solvant.

⁶ A P. Abbott, G. Frisch, S.J. Gurman, a R. Hillman, J. Hartley, F. Holyoak, et al., Ionometallurgy: designer redox properties for metal processing., *Chem. Commun.* 47 (2011) 10031–3. doi:10.1039/c1cc13616j.

73) Justifier qu'une électrode en cuivre ne peut être employée pour cette étude ni pour la cellule 2 de l'étude précédente comme on aurait pu le faire dans l'eau.

II.B.3. Application à la démétallisation des échantillons MEB

Une application particulièrement intéressante de ces solvants est la récupération d'échantillons de microfossiles paléontologiques après avoir fait des images MEB. En effet, pour éviter les effets de charge qui dégradent la netteté de l'image, il est nécessaire de recouvrir les échantillons d'une fine couche d'or. Il faut ensuite retirer cette couche d'or. La technique usuelle de récupération de l'or des échantillons repose sur l'utilisation de solutions aqueuses d'ions cyanure. Une autre technique a été proposée par les auteurs de l'étude précédente selon le protocole suivant : traitement de l'échantillon par une solution 20 mmol L⁻¹ de diiode dans l'éthaline à 40 °C pendant 8 h.

À 25°C dans l'éthaline, $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) = -0,20 \text{ V}$;

À 25°C dans l'eau, $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) = -1,15 \text{ V}$.

74) Donner la signification de l'acronyme MEB. Expliquer succinctement le principe de cette méthode d'imagerie.

75) Expliquer le principe de la méthode usuelle de démétallisation et ses inconvénients.

76) Déterminer la valeur de la constante de la réaction $2 \text{Au} + \text{I}_2 = 2 \text{Au}^+ + 2 \text{I}^-$ dans l'eau et dans l'éthaline à 298 K. Comparer la concentration à l'équilibre des ions Au^+ dans les deux solvants si la concentration en diiode est maintenue constante et égale à 0,020 mol L⁻¹.

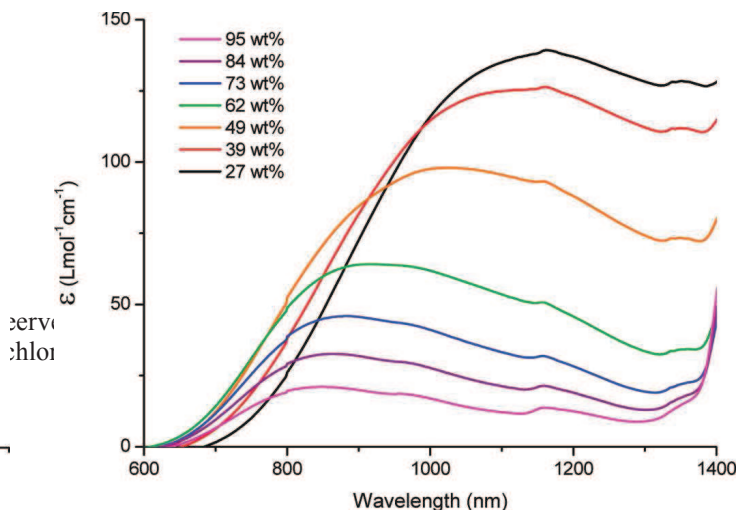
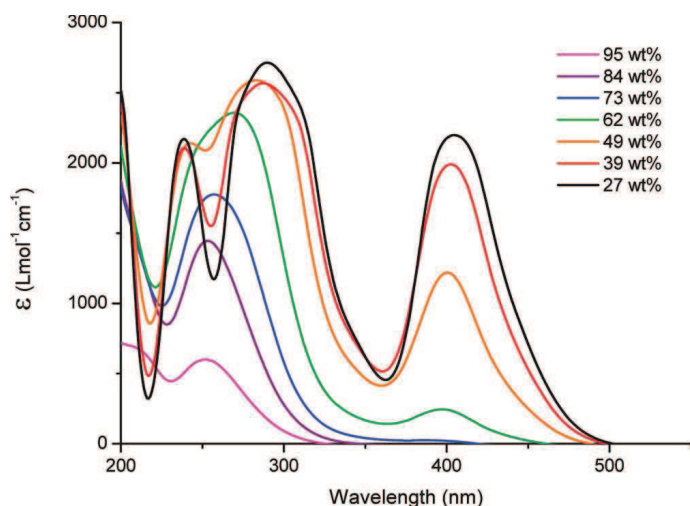
77) Sachant que la surface de l'échantillon est une plaque rectangulaire de 10 x 3 mm² et que l'épaisseur d'or déposée est de l'ordre de 10 nm, conclure sur l'intérêt de démétallisation de l'échantillon dans l'éthaline.

II.C. Structure des complexes dans les solvants eutectiques profonds

De Vreese et coll.⁷ ont étudié la formation de solvants eutectiques profonds à partir de mélanges entre des chlorures métalliques et du chlorure de choline.

78) Expliquer l'intérêt de la synthèse de tels liquides.

Pour étudier la spéciation du cuivre dans de tels solvants, c'est-à-dire la nature des espèces complexes formées, De Vreese et coll. se sont intéressés à des solutions de concentration 0,10 mol L⁻¹ de $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ dans des mélanges eau-chlorure de choline de proportions variables. Les deux figures ci-dessous représentent l'évolution du coefficient d'extinction molaire de ces solutions en fonction de la longueur d'onde pour différentes fractions massiques en eau et pour deux gammes de longueurs d'onde.



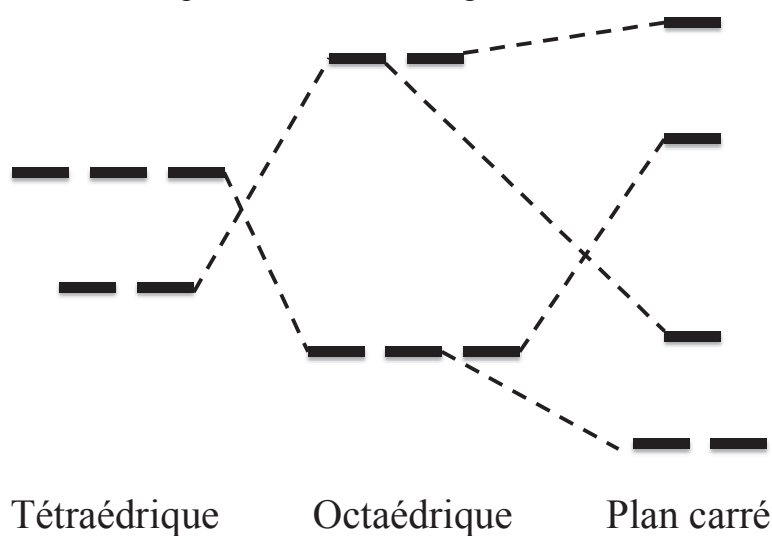
- 79) À partir des graphes, déduire l'évolution de la couleur des solutions en fonction de la teneur en eau.
- 80) Proposer un mode opératoire succinct permettant d'obtenir la grandeur ε portée en ordonnée des graphes ci-dessus. De quels paramètres dépend cette grandeur ?
- 81) Les grandes valeurs de cette grandeur ε pour la gamme de faibles longueurs d'onde peuvent être à l'origine d'un problème instrumental à la concentration de travail utilisée. Identifier ce problème et proposer une solution.

82) Commenter l'écart significatif de valeurs de ε dans les deux gammes de longueurs d'onde.

Pour étudier les transitions électroniques, il faut souvent recourir à la notion de *terme spectroscopique*.

83) Après avoir défini cette notion, donner le terme spectroscopique fondamental en symétrie sphérique pour le cuivre atomique et le cuivre au nombre d'oxydation dans les solutions étudiées. Expliquer pourquoi, dans cette étude, il est possible de rendre compte des transitions uniquement à partir de la configuration électronique.

On a représenté ci-dessous l'évolution des niveaux d'énergies correspondant aux orbitales d du métal en fonction de la géométrie du complexe dans le cas de ligands σ -donneurs.



- 84) Définir le terme σ -donneur. Citer l'effet, négligé ici, qui pourrait venir modifier ces diagrammes.
- 85) Associer les orbitales d aux niveaux énergétiques en justifiant l'évolution de ces niveaux en fonction de la géométrie.
- 86) Le complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ obtenu pour des grandes teneurs en eau ne présente pas une symétrie octaédrique parfaite. L'environnement du cuivre est plan carré ($r_{\text{Cu-O}} \sim 195 \text{ pm}$) avec deux molécules d'eau axiales plus éloignées ($r_{\text{Cu-O}} \sim 238 \text{ pm}$). Indiquer le nom de ce phénomène et justifier son origine.
- 87) En vous appuyant sur l'évolution de la longueur d'onde du maximum d'absorption λ_{max} et celle de $\varepsilon(\lambda_{\text{max}})$, indiquer l'évolution de la nature du complexe de coordination du cuivre dans les différents mélanges.

- FIN -