

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  $\text{g.mol}^{-1}$ ) :**

O	$^{16}\text{O}$	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 <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)	N <sub>2</sub> (g)	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO(s)	NO(g)	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O(s)	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (s)	SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (s)
$\Delta H_f^\circ(298\text{ K})$ kJ.mol <sup>-1</sup>	-393,5	-241,8	0	-333,1	90,3	-2850	-978,2	-2270 (estimé)
$S^\circ(298\text{ K})$ J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	213,7	188,7	191,6	104,3	211,2	467,8	194,5	106 (estimé)
$C_p^\circ(298\text{ K})$ J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	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 :**

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

**Potentils standard d'oxydoréduction à 298K :**

Couple	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub>	I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	AgCl/Ag	MnO <sub>2</sub> /Mn <sup>2+</sup>
Potentiel	1,23 V	0,00 V	0,62 V	0,54 V	0,20 V	1,23 V

**Tables de caractères :**

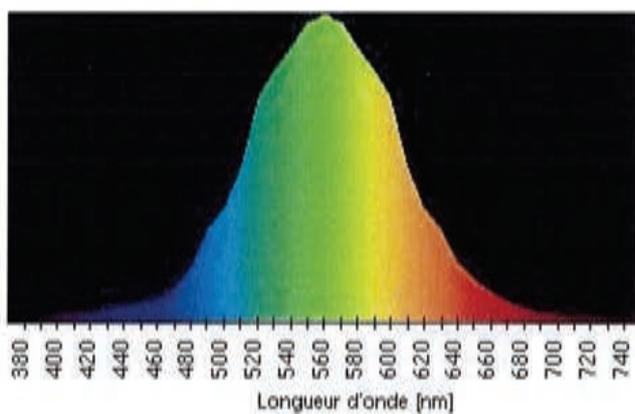
T <sub>d</sub>	E	8C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	6S <sub>4</sub>	6σ <sub>d</sub>	linear, rotations	quadratic
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1		x <sup>2</sup> +y <sup>2</sup> +z <sup>2</sup>
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		(2z <sup>2</sup> -x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )
T <sub>1</sub>	3	0	-1	1	-1	(R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub> , R <sub>z</sub> )	
T <sub>2</sub>	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

O <sub>h</sub>	E	8C <sub>3</sub>	6C <sub>2</sub>	6C <sub>4</sub>	3C <sub>2</sub> =(C <sub>4</sub> ) <sup>2</sup>	i	6S <sub>4</sub>	8S <sub>6</sub>	3σ <sub>h</sub>	6σ <sub>d</sub>	linear, rotations	quadratic
A <sub>1g</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x <sup>2</sup> +y <sup>2</sup> +z <sup>2</sup>
A <sub>2g</sub>	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E <sub>g</sub>	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		(2z <sup>2</sup> -x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )
T <sub>1g</sub>	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub> , R <sub>z</sub> )	
T <sub>2g</sub>	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		(xz, yz, xy)
A <sub>1u</sub>	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A <sub>2u</sub>	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E <sub>u</sub>	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T <sub>1u</sub>	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
T <sub>2u</sub>	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

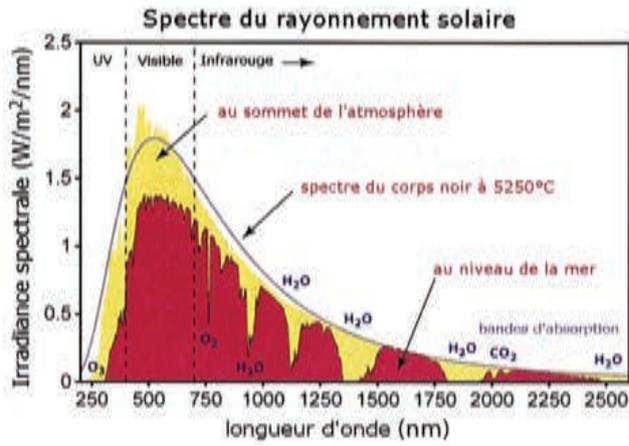
$D_{4h}$	E	$2C_4(z)$	$C_2$	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	linears, rotations	quadratic
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$x^2-y^2$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		xy
$E_g$	2	0	-2	0	0	2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

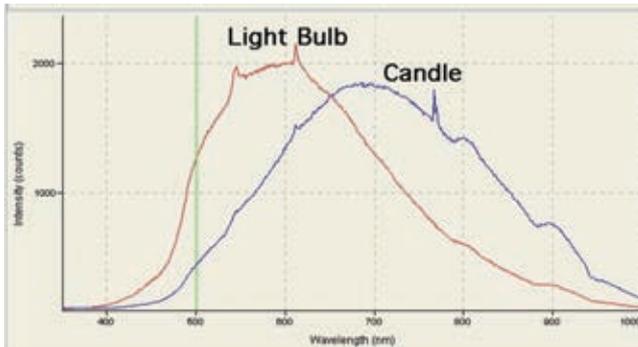
*Sensibilité de l'œil humain :*



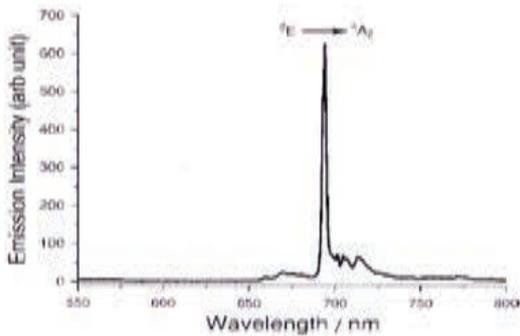
Spectres :



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  $\text{MnO}_2$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{I}_2$ ,  $\text{I}_3^-$  et  $\text{I}^-$ ) 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.

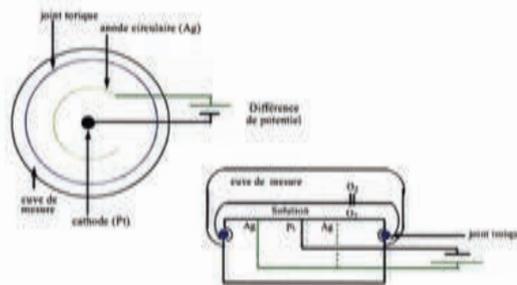


Figure 1 : Représentations schématiques d'une « électrode à oxygène »

- 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.

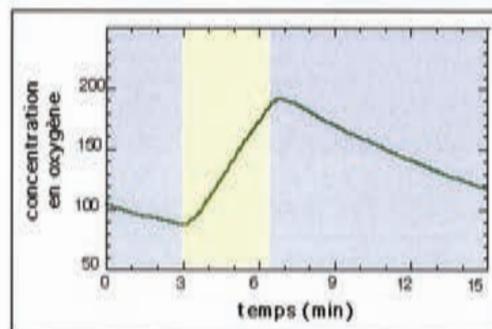


Figure 2 : Evolution temporelle de la concentration en dioxygène dans une solution contenant des plantes et successivement placée dans l'obscurité et à la lumière

- 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.

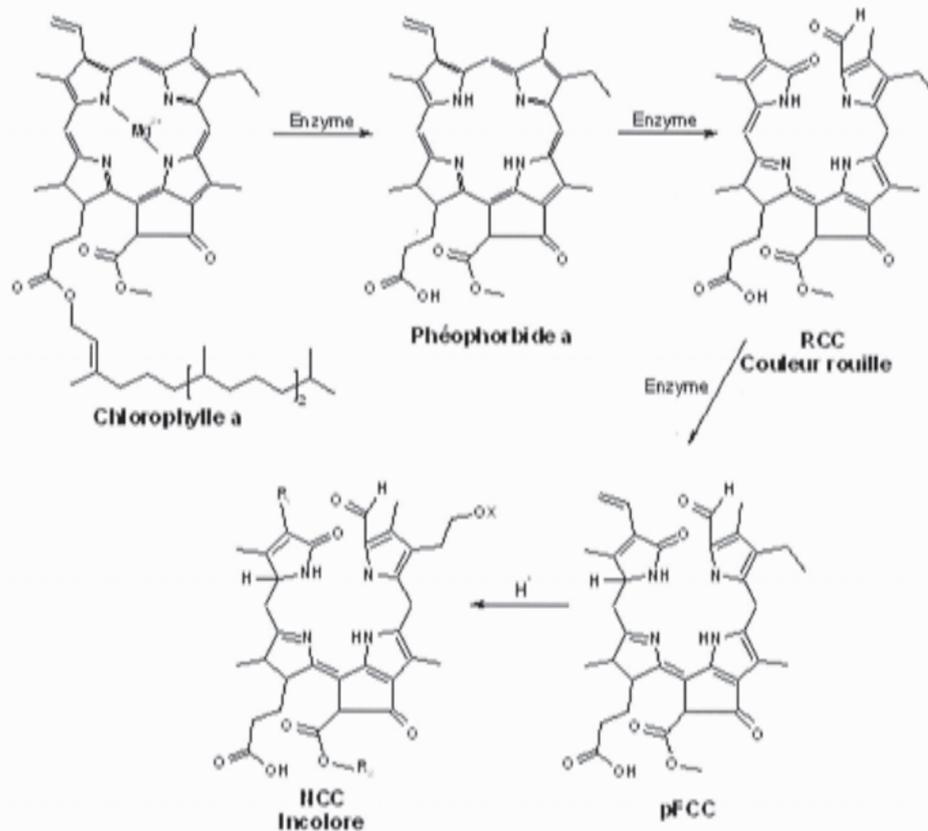
La molécule de chlorophylle est composée d'une partie comprenant quatre noyaux pyrroles, ce qui est commun à de nombreux systèmes colorés.

- 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<sup>e</sup> 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 ( $\text{CuO}$ ) mélangé à du calcaire ( $\text{CaCO}_3$ ), 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).

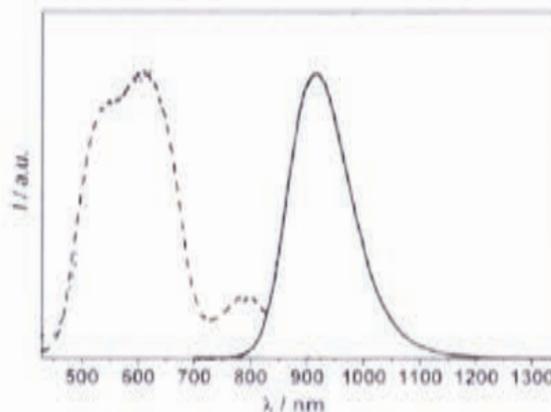


Figure 4 : spectre d'absorption du bleu égyptien (pointillé) et spectre de fluorescence (trait plein).

- 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  $\text{SiO}_4$  sur la figure 5).

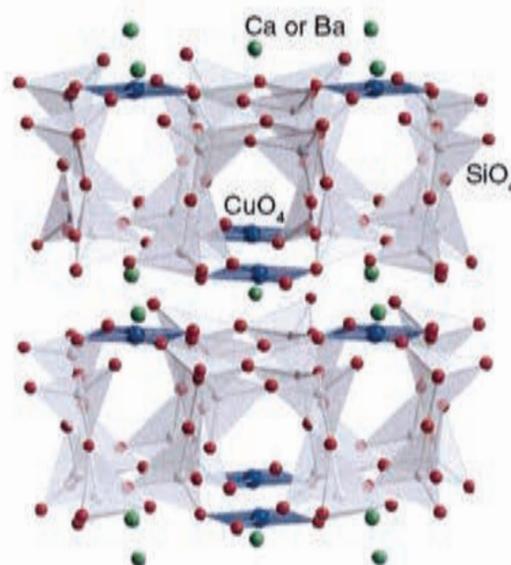


Figure 5 : Structure de la cuprorivaite.

Dans la suite du problème, pour simplifier, on modélise le centre actif du bleu égyptien par un cluster plan carré de  $\text{CuO}_4^{6-}$ . Pour l'étude des orbitales moléculaires d'un tel complexe, seules les interactions entre les ligands  $\text{O}^{2-}$  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 :  $\sigma$ ,  $\pi_{//}$  et  $\pi_{\perp}$ .
- 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  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$  ... 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.

## II. Des composés fluorescents et phosphorescents

46) Citer deux différences existant entre les phénomènes de fluorescence et de phosphorescence.

### A. Des composés fluorescents

Le mot fluorescence tire son origine de la fluorite, minéral constitué de fluorure de calcium de formule  $\text{CaF}_2$ . Dans ce minéral, la fluorescence provient d'impuretés, en particulier d'ions europium  $\text{Eu}^{3+}$ .

La fluorite possède une structure cubique, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  occupant les sommets et les centres des faces d'un cube de 545 pm de côté.

47) Représenter la maille élémentaire de fluorite.

48) Quelles positions occupent les ions  $\text{F}^-$  dans la maille ? En déduire une estimation du rayon ionique des ions fluorure.

49) Déterminer la masse volumique de la fluorite.

50) Quelles peuvent être les positions occupées par les impuretés europium dans la fluorite ?

51) Déterminer la taille des sites interstitiels.

### B. Des composés phosphorescents

Les composés phosphorescents bleu/vert les plus efficaces sont des dérivés d'aluminates d'alcalinoterreux, dopés par des terres rares dont l'une est toujours l'europium. Leur formule générale est  $X_{1-3\varepsilon}\text{Eu}_\varepsilon\text{RE}_{2\varepsilon}\text{Al}_2\text{O}_{4+\varepsilon}$  où  $X = \text{Ca}, \text{Sr}$  et  $\text{RE} = \text{Dy}, \text{Nd}$  avec  $\varepsilon \approx 0,01$ . Les couleurs de fluorescence et de phosphorescence de ces composés dépendent de l'alcalino-terreux présent : vert pour le strontium et bleu pour le calcium (figure 7).



Figure 7 : Phosphorescence de  $\text{Sr}_{1-3\varepsilon}\text{Eu}_\varepsilon\text{Dy}_{2\varepsilon}\text{Al}_2\text{O}_{4+\varepsilon}$  et  $\text{Ca}_{1-3\varepsilon}\text{Eu}_\varepsilon\text{Nd}_{2\varepsilon}\text{Al}_2\text{O}_{4+\varepsilon}$

Ils peuvent avoir une émission lumineuse détectable par l'œil pendant plusieurs heures ; le temps caractéristique de phosphorescence dépend fortement de l'autre terre rare présente, dysprosium ou néodyme.

52) Pourquoi a-t-on donné le nom de *terres rares* à cette famille d'éléments ?

53) Donner la configuration électronique et le terme spectroscopique de l'état fondamental de l'atome d'Eu.

54) Quel est le nombre d'oxydation des différents éléments constituant  $X_{1-3\varepsilon}\text{Eu}_\varepsilon\text{RE}_{2\varepsilon}\text{Al}_2\text{O}_{4+\varepsilon}$  ?

55) L'effet du champ cristallin est-il important en général pour les cations  $\text{RE}^{3+}$  de lanthanides ?

- 56) Dans le cas de ces composés phosphorescents, on observe un effet non négligeable du champ cristallin de la matrice sur les ions d'euprium qui explique la modification de couleur. Pourquoi l'effet du champ cristallin est-il non négligeable sur l'euprium dans ce cas précis, et négligeable dans le cas des composés fluorescents rouges du type  $Y_{2-2\epsilon}Eu_{2\epsilon}O_3$  ?
- 57) Expliquer la raison du changement de couleur induit par la modification de l'alcalino-terreux.

Ces composés phosphorescents peuvent être rapidement synthétisés par combustion. Pour réaliser cette synthèse, les nitrates des différents ions métalliques du composé sont mélangés avec de l'urée ( $NH_2CONH_2$ ). La réaction de combustion est initiée, puis s'autoentretient car elle est très exothermique et les températures atteintes sont supérieures à  $1000^\circ C$ . Les produits obtenus sont le composé phosphorescent (sous forme solide), de l'eau, du dioxyde de carbone et du diazote.

- 58) Dans le cas de la synthèse du composé solide  $SrAl_2O_4$  et en supposant la transformation adiabatique, isobare et totale, réalisée dans les conditions stœchiométriques, estimer la température de fin de réaction. Indiquer la (ou les) approximation(s) faite(s), en fonction des données disponibles.
- 59) Dans le cas de très hautes températures ( $> 1300 K$ ), quelle loi permet d'estimer les capacités calorifiques des solides en considérant que la température est très grande devant les températures caractéristiques des degrés de liberté de vibration dans les solides isolants électriques ?

Lorsque l'on fait la synthèse d'un composé phosphorescent de type  $Sr_{1-3\epsilon}Eu_{\epsilon}Dy_{2\epsilon}Al_2O_{4+\epsilon}$ , on se place en excès d'urée car, dans les conditions stœchiométriques, on obtient un composé fluorescent rouge sans propriété de phosphorescence.

- 60) Quel est ce composé fluorescent rouge obtenu dans les conditions stœchiométriques ?
- 61) Quel peut être le problème rencontré si on se place en trop fort excès d'urée ?

### C. Suivi cinétique des phénomènes de fluorescence et phosphorescence

Les matériaux à base d'aluminate de strontium dopés par ces terres rares présentent, sous éclairage UV, une fluorescence verte ; une fois l'éclairage UV éteint, on observe une phosphorescence verte qui dure plusieurs heures. Pour modéliser les phénomènes se produisant nous allons supposer le mécanisme simplifié suivant :



Des photons excitent le matériau noté F à l'état fondamental et forment des excitons E qui peuvent se recombiner rapidement radiativement en émettant un photon sur un site euprium Eu de la matrice ou être capturés de manière réversible par un piège associé à un site de dysprosium, noté Dy dans son état fondamental et  $Dy^*$  quand ce site de la matrice a capturé un exciton. On néglige la recombinaison non radiative de l'exciton.

On suppose que l'on peut écrire la vitesse de création de l'exciton E :  $v_1 = k_1 \varphi$ , où  $\varphi$  est le flux de lumière incidente.

Sachant que la fluorescence du composé ne comportant pas de site de dysprosium Dy dure quelques secondes, que la recharge du composé phosphorescent sous lumière UV dans les conditions usuelles dure plusieurs minutes et que la phosphorescence dure quelques heures, l'étude cinétique va être effectuée dans deux cas distincts et avec une approximation sur les constantes de vitesse de réaction :

- Cas 1 : On recharge le phosphorescent sous lumière
- Cas 2 : On étudie la phosphorescence dans l'obscurité
- Approximation :  $k_1, k_2, k_3 \gg k_{-3}$  ;

62) Justifier qualitativement l'approximation proposée pour cette étude.

On se place dans le **Cas 1** :

- 63) Définir l'approximation des états quasi-stationnaires. À quelle(s) espèce(s) peut-on l'appliquer ?
- 64) Montrer, en notant  $e_0$  la concentration en site europium Eu, que la concentration [E] en excitons est donnée par l'expression suivante :

$$[E] = \frac{k_1 \varphi + k_{-3} [Dy^*]}{k_2 e_0 + k_3 [Dy]}$$

En déduire que l'on peut écrire l'équation différentielle ci-dessous dans laquelle  $y$  représente la concentration en site dysprosium Dy à l'instant  $t$  et  $y_0$  la concentration totale en site dysprosium Dy :

$$\frac{dy}{dt} = - \frac{(k_1 k_3 \varphi + k_2 k_{-3} e_0) y - k_2 k_{-3} e_0 y_0}{k_2 e_0 + k_3 y}$$

65) Donner l'expression de la concentration  $[Dy]_{\infty}$  quand le régime stationnaire est établi.

$$\frac{[Dy^*]_{\infty}}{y^0}$$

En déduire l'expression du rapport  $\frac{[Dy^*]_{\infty}}{y^0}$  en fonction du flux incident de lumière  $\varphi$  et indiquer quels paramètres permettent d'optimiser la phosphorescence.

66) Dans la pratique, on peut se placer dans des conditions d'éclairage telles que  $\frac{[Dy^*]_{\infty}}{y^0} \approx 1$ . Justifier alors que l'équation différentielle précédente peut s'écrire :

$$\frac{dy}{dt} = - \frac{k_1 k_3 \varphi y}{k_2 e_0 + k_3 y}$$

Montrer alors, en utilisant les conditions initiales à  $t = 0$ , que l'expression reliant la concentration  $y$  en site dysprosium Dy et le temps  $t$  s'écrit :

$$k_2 e_0 \ln\left(\frac{y}{y_0}\right) + k_3 (y - y_0) = -k_1 k_3 \varphi t$$

67) Tracer l'allure de la courbe  $y = f(t)$  représentant l'évolution temporelle de  $y$ .

68) Déterminer le temps  $t_{90\%}$  au bout duquel 90% des sites dysprosium sont excités. Quels sont les paramètres expérimentaux qui influencent ce temps ?

On se place dans le **Cas 2** :

Le phosphorescent initialement placé sous un puissant éclairage jusqu'à transformation de l'ensemble des sites dysprosium Dy en dysprosium excité Dy\* est placé dans l'obscurité.

69) Justifier, en explicitant les approximations effectuées, que l'expression de la concentration

$$[E] \text{ en excitons peut s'écrire : } [E] = \frac{k_{-3}[Dy^*]}{k_2 e_0 + k_3 [Dy]}.$$

Déterminer alors l'expression reliant la concentration  $y$  en site dysprosium Dy et le temps  $t$ .  
Montrer que, dans le cas où l'on peut négliger la recapture de l'exciton par Dy, l'expression devient :  $y = y_0(1 - e^{-k_{-3}t})$

70) L'approximation des états quasi stationnaires peut-elle être utilisée pour les temps courts ?

En négligeant la recapture de l'exciton par Dy, montrer alors que l'expression donnant l'évolution temporelle de la concentration en exciton E peut s'écrire :

$$[E] = \left( [E]_0 - \frac{k_{-3}y_0}{k_2 e_0 - k_{-3}} \right) e^{-k_2 e_0 t} + \frac{k_{-3}y_0 e^{-k_{-3}t}}{k_2 e_0 - k_{-3}}$$

où  $E_0$  est la quantité initiale d'exciton à  $t = 0$ .

71) Donner l'allure de l'intensité de lumière émise pour les valeurs suivantes :

$$\frac{k_{-3}y_0}{k_2 e_0 - k_{-3}} = 0,6 \quad \text{et} \quad k_2 e_0 = 40k_{-3}$$

72) Qualitativement, quel rapport de dopant terres rares faut-il utiliser pour maximiser le temps de phosphorescence ? Quel phénomène se produit si on augmente trop la fraction de terres rares par rapport à la matrice d'aluminate de strontium ?

### III. Des cristaux colorés

#### A. Les pierres précieuses

Les pierres précieuses sont échangées depuis des milliers d'années et parcourent souvent des milliers de kilomètres entre leur lieu d'extraction et leur lieu de transformation en bijoux. Les plus connues, mis à part les diamants, sont les rubis (corindon  $Al_2O_3$  rouge), les saphirs (corindon bleu) et les émeraudes (béryl vert  $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ ) qui sont photographiés en figure 8.



Figure 8 : Pierres précieuses: émeraude (à gauche), saphir (au milieu), rubis (à droite).

La couleur des rubis et des émeraudes est dans les deux cas liée à la présence de chrome(III) dans la matrice oxyde. Dans cette partie, nous allons étudier comment la différence de propriétés de la matrice modifie la couleur de la pierre.

### Propriétés optiques

73) Justifier l'attribution de chaque spectre d'absorption, représenté en figure 9, à la pierre précieuse correspondante.

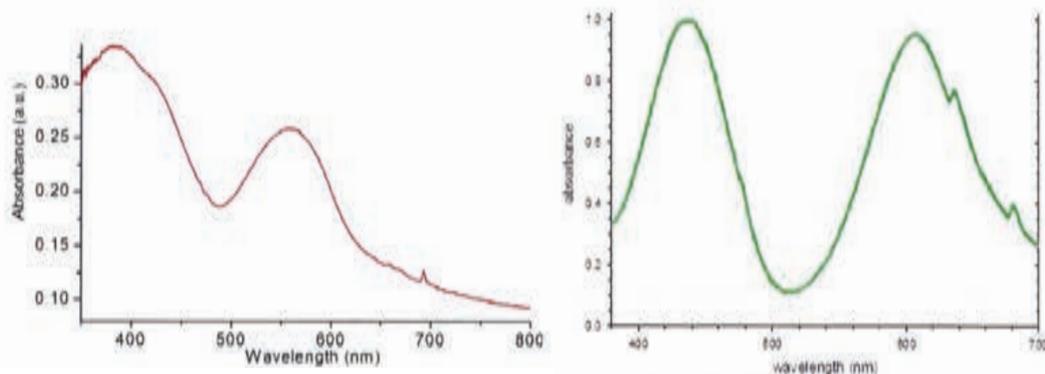


Figure 9 : Spectres d'absorption du rubis et de l'émeraude

Dans le cas du rubis et de l'émeraude, les ions chrome sont responsables de la couleur de la pierre. L'approche de Tanabe-Sugano va être utilisée pour décrire les modifications induites par les matrices oxydes sur les ions  $\text{Cr}^{3+}$  dans un environnement octaédrique.

- 74) Décrire succinctement (en 15 lignes maximum) le principe de l'approche de Tanabe et Sugano et donner la signification des paramètres  $\Delta$  et  $B$ .
- 75) Combien de micro-états existent pour l'ion libre  $\text{Cr}^{3+}$ ? Donner pour l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  libre sa décomposition en termes spectroscopiques. On précisera le nombre de micro états dégénérés associés à chaque terme.
- 76) Montrer que le terme spectroscopique fondamental d'un ion  $\text{Cr}^{3+}$  dans un environnement octaédrique est  ${}^4A_{2g}$ . (on rappelle que le terme F se décompose en  $T_{1g} \times T_{2g} \times A_{2g}$  dans  $O_h$ )
- 77) Rappeler les règles de transition électronique dans ce cas. Pourquoi observe-t-on des pics d'intensité différente? Attribuer toutes les pics expérimentaux à des transitions.
- 78) En utilisant les spectres expérimentaux, déterminer  $\Delta$  et  $B$  pour :
  - a. Le rubis
  - b. L'émeraude.
- 79) Commenter les valeurs obtenues et les relier à la nature de la matrice oxyde.

**Rendre avec la copie le diagramme de Tanabe et Sugano figurant en annexe, complété avec les différentes constructions.**

Un autre minéral apparenté est l'alexandrite dont la couleur provient aussi des ions  $\text{Cr}^{3+}$  dans une matrice  $\text{Be}(\text{AlO}_2)_2$  avec une structure chrysobéryl. L'alexandrite possède la propriété d'avoir une couleur qui change en fonction de l'éclairage utilisé comme le montre la figure 10.

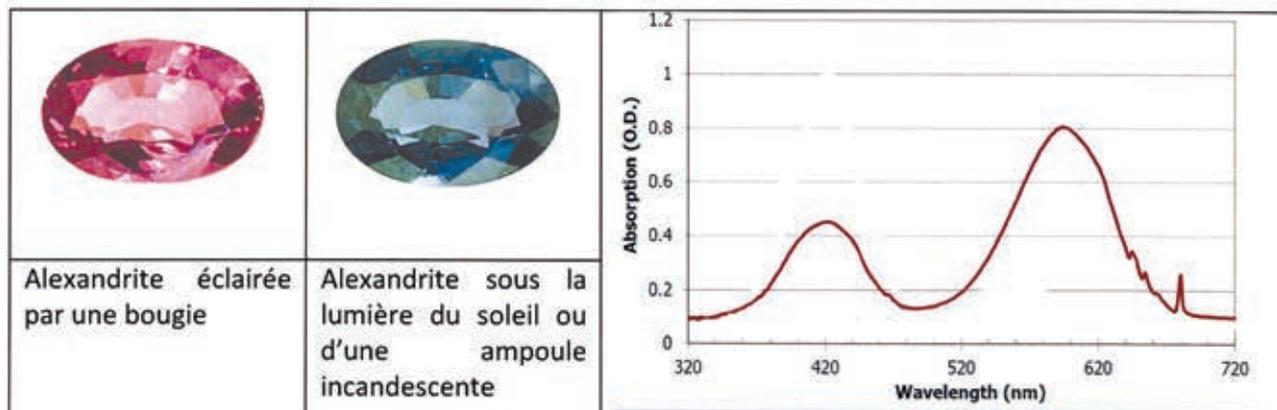


Figure 10 : Alexandrite sous différents éclairages et spectre d'absorption de l'alexandrite

- 80) Pourquoi le spectre d'émission d'une bougie est-il différent de celui du soleil ou d'une lampe à incandescence ?
- 81) Expliquer pourquoi l'alexandrite change de couleur en fonction de l'éclairage.

## Applications

Le laser à rubis a été le premier laser construit ; il utilisait la fluorescence du rubis. Un autre intérêt de la fluorescence du rubis est qu'elle dépend de la pression, ce qui permet d'utiliser le rubis comme sonde de pression dans les dispositifs haute pression à enclume diamant. Il suffit alors de mesurer la modification de la fluorescence du rubis dans le visible pour déterminer la pression en utilisant l'échelle de conversion ci-dessous.

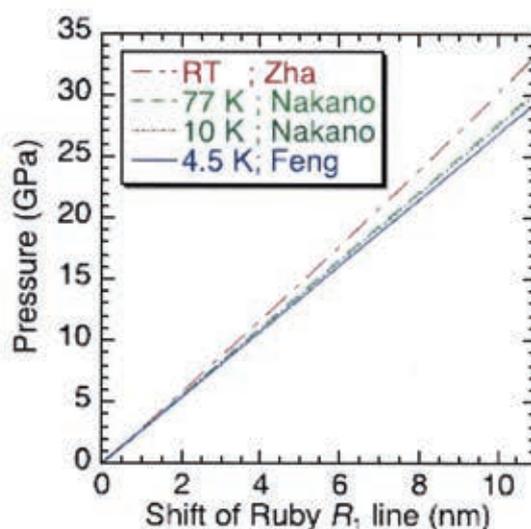


Figure 11 : évolution de la position du pic de fluorescence du rubis en fonction de la pression

- 82) Expliquer, au niveau microscopique, pourquoi la fluorescence du rubis dépend de la pression.
- 83) Le paramètre  $\Delta$  de champ cristallin suit la loi suivante :  $\Delta_p = \Delta_{p=0} + 0,0104P$  (avec  $P$  en GPa et  $\Delta$  en eV). Pour quelle pression, le rubis a-t-il le même paramètre de champ cristallin que l'émeraude ?

## B. Les centres colorés

Certaines substances normalement non colorées comme le quartz ou les halogénures d'alcalins peuvent se retrouver colorées après une irradiation lumineuse (visible/UV/RX).

La cause de cette couleur a été interprétée comme la capture d'un électron (arraché par le rayonnement) par une lacune cationique ; l'électron se retrouve alors piégé dans un puits de potentiel octaédrique que l'on assimilera à un cube de côté  $a$ . On supposera que l'énergie potentielle de l'électron vaut  $V_0$  dans ce cube (cube centré en  $(a/2, a/2, a/2)$ ) et qu'elle est infinie à l'extérieur de ce cube.

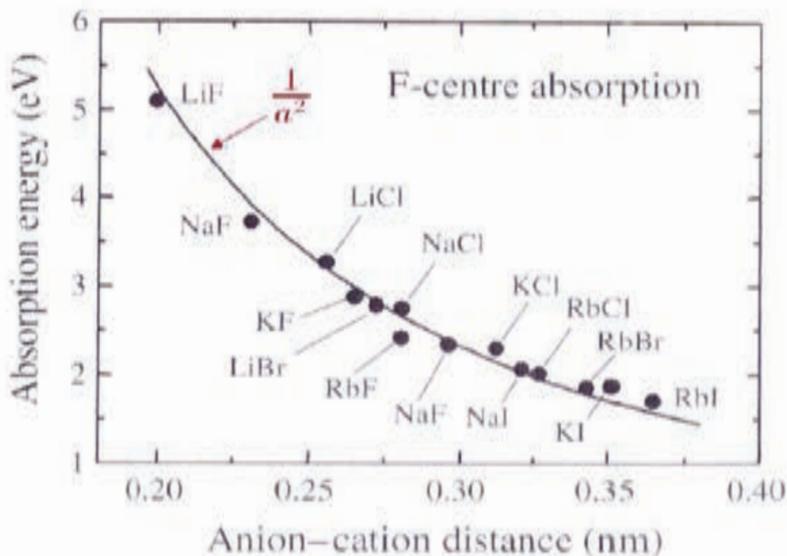
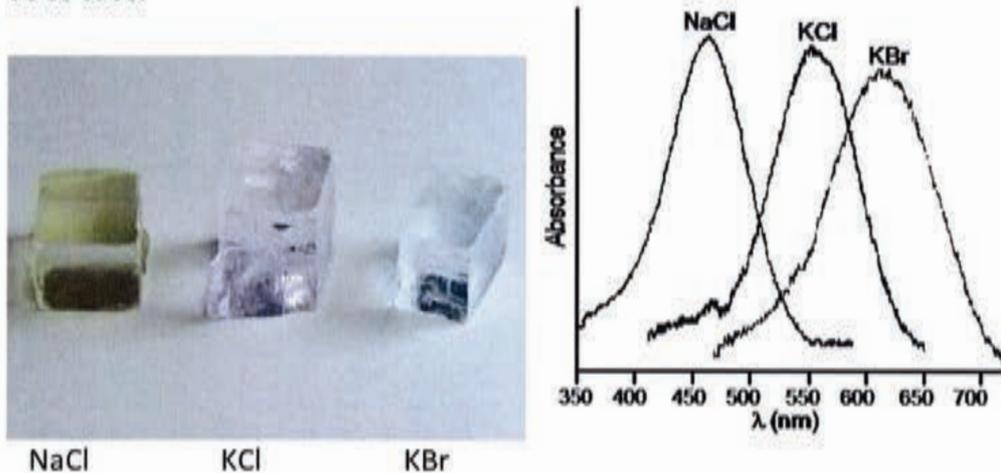


Figure 12 : évolution de l'énergie des photons absorbés en fonction de la distance anion-cation.

84) Quelle l'équation permet d'obtenir les propriétés énergétiques de cet électron ? A quelle(s) date(s) a-t-elle été formulée et/ou publiée par son auteur ?

Montrer que l'énergie de l'électron et la fonction d'onde associée peuvent s'écrire respectivement sous la forme :

$$E(n_x, n_y, n_z) = V_0 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e a^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$\Psi_{n_x, n_y, n_z} = \sqrt{\frac{8}{a^3}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{a}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{a}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{a}\right)$$

- 85) Quel est le niveau fondamental de l'électron ? Le niveau caractérisé par  $n_x = 0, n_y = 0, n_z = 0$  est-il possible ? Justifier la réponse. Le niveau fondamental est-il dégénéré ? Quelle est son énergie ? Quelle est sa symétrie dans  $O_h$  ?
- 86) Quelle est l'énergie du premier, second et troisième niveau excité ? Quelle est leur dégénérescence ? Quelle est leur symétrie dans  $O_h$  ?
- 87) En déduire l'énergie de la première transition électronique. Cette transition est-elle permise/interdite de symétrie ? Justifier. Quelle est la conséquence sur le coefficient d'absorption molaire associé ?
- 88) Montrer que l'absorption des centres colorés des halogénures d'alcalins vérifie la loi précédente.

Un autre cas où l'on obtient une coloration du milieu directement liée à un électron emprisonné dans un puits de potentiel est celui de l'électron solvaté. La photoionisation (obtenue par irradiation à une longueur d'onde de 263 nm) de certains polyols peut conduire à l'apparition d'une coloration du liquide, comme l'indiquent les spectres de la figure 13.

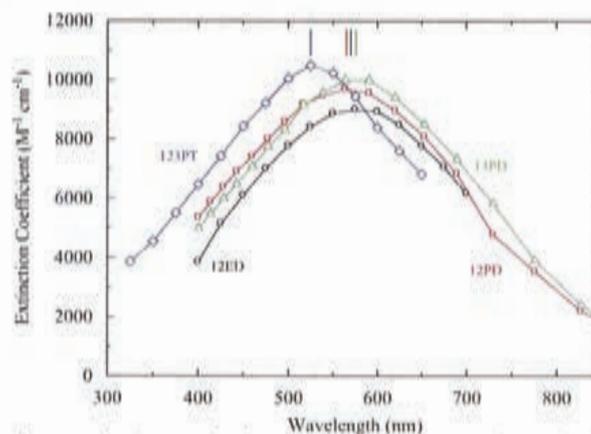


Figure 13 : Suivi spectrophotométrique de la photoionisation de polyols. 12ED : Ethane-1,2-diol ; 12PD : Propane-1,2-diol ; 13PD : Propane-1,3-diol ; 123PT : Propane-1,2,3-triol.

- 89) Déterminer l'énergie nécessaire (en eV et en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) pour effectuer la photoionisation des polyols.

On peut suivre la cinétique de solvatation de l'électron par une méthode pompe-sonde. Dans le tableau ci-après sont reportées les valeurs de viscosité des quatre liquides étudiés, ainsi que les constantes de temps du processus de solvatation.

Solvant	12ED	12PD	13PD	123PT
Viscosité $\eta$ /cP	16	40	39	76
$\tau_1$ /ps	1,7	0,6	0,2	<0,1
$\tau_2$ /ps	25,5	27,5	20,6	2,3

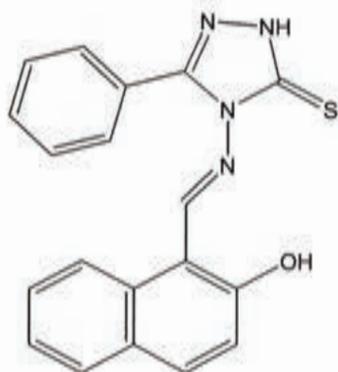
- 90) Décrire brièvement le principe d'une méthode pompe-sonde. Pourquoi cette méthode est-elle nécessaire dans le cadre de cette étude ?
- 91) Quel est le solvant le plus visqueux ? Proposer une explication.
- 92) À viscosité similaire, les deux propanediols conduisent à des vitesses différentes. À quoi peut être due cette différence ?
- 93) La plus grande vitesse est obtenue pour le 123PT. Proposer une explication.

## IV. Applications à la chimie analytique

### A. Détection sélective de $Zn^{2+}$ par fluorescence

Le 4-((2-hydroxynaphthalen-1-yl)méthylèneamino)-3-phényl-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione ou TZNP est présent, dans un solvant DMSO/ $H_2O$ , sous forme cétone et énol en équilibre.

Le spectre d'absorption du TZNP a été réalisé dans une solution d'un mélange DMSO/ $H_2O$  ; il présente deux bandes principales centrées à 322 nm et 367 nm. L'addition d'ions métalliques dans le solvant TZNP conduit aux spectres d'absorption représentés en figure 14.



Forme énol du TZNP

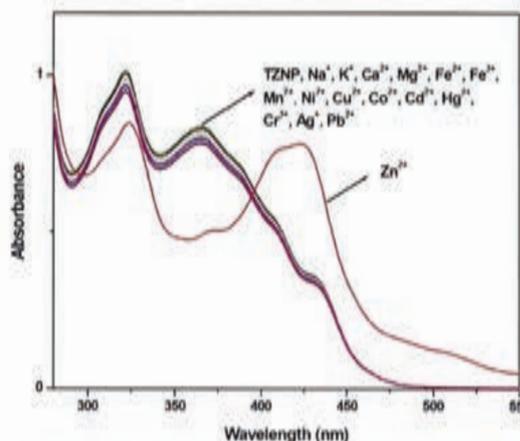


Figure 14 : Spectre d'absorption de TZNP seul dans une solution d'un mélange DMSO/ $H_2O$ , ou en présence de cations métalliques.

Lors de l'ajout progressif d'ions  $Zn^{2+}$  à une solution de TZNP, on observe une évolution des spectres d'absorption représentés figure 15.

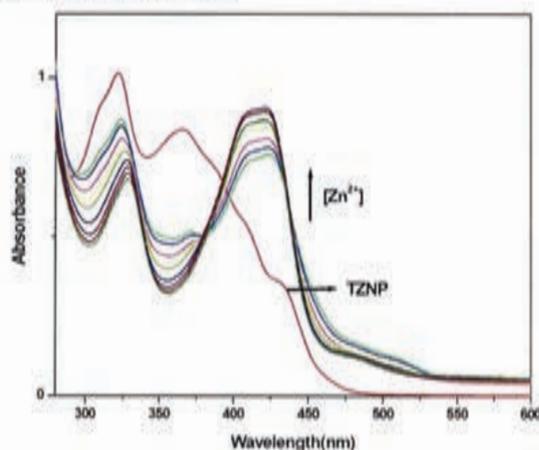


Figure 15 : Suivi par spectrophotométrie de l'ajout d'ions  $Zn^{2+}$  dans une solution de TZNP.

- 94) Le TZNP est-il un détecteur sélectif des ions  $Zn^{2+}$  ? Justifier.
- 95) Que peut-on dire concernant la réactivité des différents ions vis-à-vis du TZNP ?
- 96) Expliquer l'évolution des spectres lors de l'ajout progressif de  $Zn^{2+}$ . Comment nomme-t-on les points des spectres situés à 381 et 434 nm ? Que peut-on déduire de l'existence de tels points ?
- 97) Écrire l'équation de la réaction intervenant lors de l'addition d'ions  $Zn^{2+}$  dans une solution de TZNP et proposer une structure pour le complexe obtenu.

## B. Stoechiométrie du complexe TZNP-Zn<sup>2+</sup>

La solution de TZNP possède des propriétés de fluorescence (excitation à 370 nm). Les deux pics à 417 et 529 correspondent respectivement aux formes énol et cétone du TZNP. Lors de l'ajout d'ions Zn<sup>2+</sup>, le spectre de fluorescence évolue comme représenté sur la figure 16.

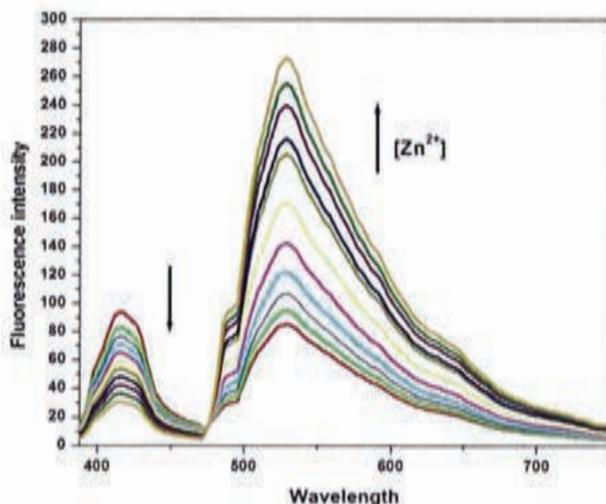


Figure 16 : Suivi par spectrofluorimétrie de l'ajout progressif d'ions Zn<sup>2+</sup> dans une solution de TZNP.

- 98) Représenter la forme cétone du TZNP.  
99) Quelle est la forme du ligand TZNP lors de la complexation ?

On peut utiliser cette propriété de fluorescence pour déterminer la stoechiométrie du complexe par une méthode de type Job.

Dans le solvant DMSO/H<sub>2</sub>O, la concentration totale, notée C<sub>0</sub>, de TZNP et de Zn<sup>2+</sup> est maintenue constante. On fait varier la fraction molaire x de l'ion Zn<sup>2+</sup> et on mesure l'intensité de fluorescence du complexe, ce qui conduit aux résultats représentés sur la figure 17.

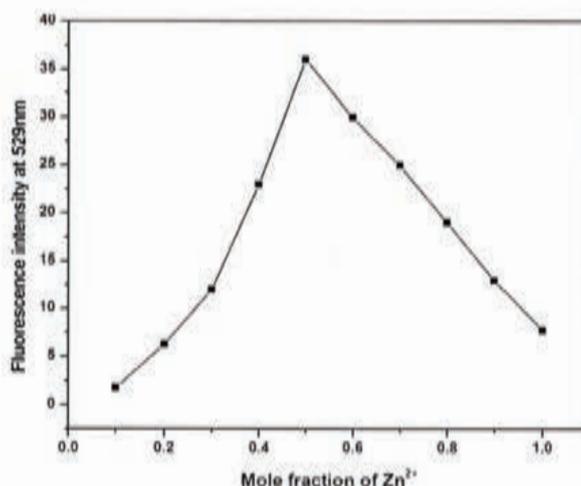


Figure 17 : Fluorescence du complexe en fonction de l'ajout d'ions Zn<sup>2+</sup> dans une solution de TZNP.

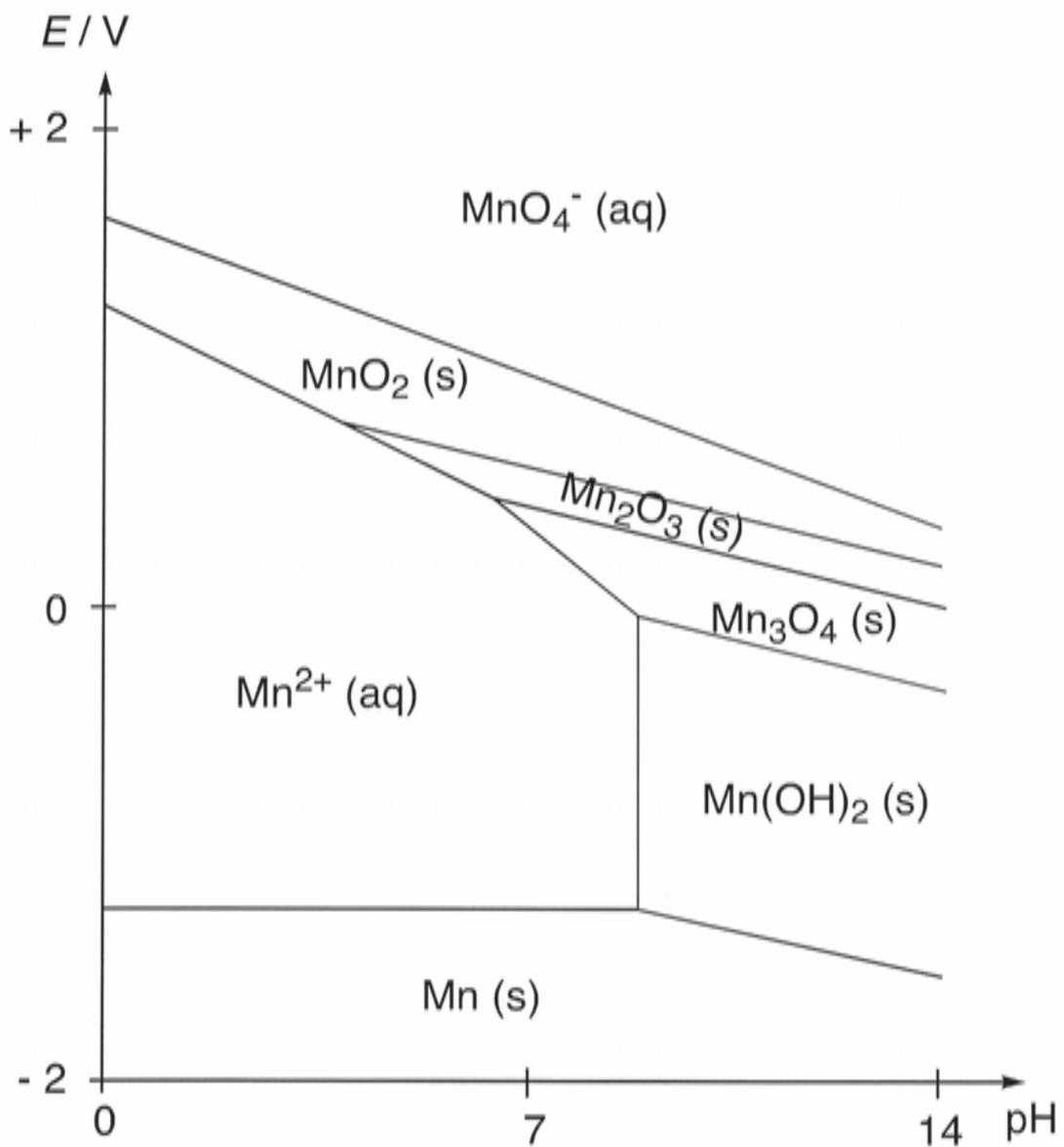
- 100) Établir la stoechiométrie du complexe ML<sub>n</sub> en explicitant de manière claire et concise les différentes étapes de la démarche suivie, les approximations faites et les données utilisées.



## ANNEXE

Constructions à rendre avec la copie

### Diagramme potentiel-pH du manganèse à 298K



## Diagramme de Tanabe Sugano

### $d^3$ Tanabe-Sugano Diagram

