Sujet de chimie-physique

Durée : 5 heures

Aucun document n'est autorisé

L'usage de calculatrices électroniques de poche à alimentation autonome, non imprimantes et sans document d'accompagnement, est autorisé selon la circulaire n°99018 du 1er février 1999. De plus, une seule calculatrice est admise sur la table, et aucun échange n'est autorisé entre candidats.

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

L'épreuve se compose de deux problèmes totalement indépendants de poids égaux dans la notation.

Le candidat traitera les deux problèmes sur des copies séparées.

Problème 1
Théorie et chimie : du solide à la molécule

La chimie théorique moderne permet de modéliser, calculer et comprendre le comportement des molécules et des matériaux au niveau de l'atome. Elle s'est fortement développée depuis les 30 dernières années en profitant de l'augmentation exponentielle de la puissance de calcul des ordinateurs. Si la chimie théorique utilise des programmes de plus en plus précis, et de plus en plus complexes, il est souvent possible de trouver des modèles simples pour comprendre les phénomènes observés. En particulier dans cette épreuve nous allons nous intéresser à la modélisation des propriétés des solides. Nous verrons qu'un modèle utilisé dans le cas d'un solide nécessite quelques précautions pour être transféré à un cas moléculaire.

Les propriétés de nombreux solides découlent directement de leur structure électronique. Le but de cette première partie est de faire le lien entre structure électronique et propriétés dans le cas simple d'un solide unidimensionnel.

Partie I

On considère une chaîne constituée de N atomes de lithium (Fig.1 a) et nous utiliserons une approche de type Hückel simple. On ne considèrera que les orbitales de valence occupées d'un atome j et on les nommera $|s_j>$.

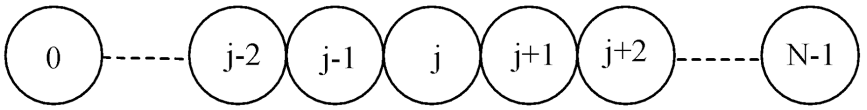


Fig.1 a

I.1. Comment appelle-t-on les autres orbitales occupées ? Pourquoi peut-on se limiter aux orbitales de valence occupées pour traiter de la réactivité chimique de ce système ?

I.2. Rappelez les approximations utilisées dans l'approche d'Hückel simple et en particulier les valeurs de $< s_j \mid s_k >$ selon les cas j=k, j=k+1, j=k+2. Définissez et donnez le nom des paramètres α et β. Quel est leur signe ? Donnez la forme qualitative du déterminant séculaire associé à cette chaîne de N atomes.

On se place dans l'approximation LCAO (ou CLOA) et l'on cherche la fonction d'onde du système sous la forme : $|\psi\rangle = \sum_{j=0}^{N-1} g_j \, |s_j\rangle$ où les g_j ont des nombres a priori complexes.

I.3. Définir et donner la justification de l'emploi de l'approximation LCAO. Combien d'orbitales moléculaires (OM) peut-on construire à partir des N orbitales atomiques (OA) ?

On supposera que le nombre d'atomes est suffisamment grand pour que les propriétés d'une chaîne linéaire ou d'un arrangement circulaire d'atomes soient identiques. La chaîne linéaire peut alors être représentée par une chaîne cyclique (voir Fig.1b). On utilisera par la suite des conditions aux limites périodiques (limite cyclique) et donc que l'atome N-1 est lié à l'atome 0.

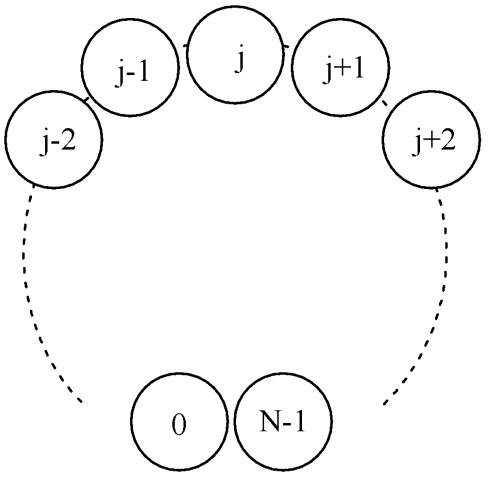


Figure 1b

I.4. Quelle est la maille élémentaire de cette chaîne linéaire ? Quelles opérations de symétrie supplémentaires **aux opérations de symétrie ponctuelle habituelles** rencontre-t-on dans cette chaîne linéaire d'atomes ?
En utilisant ces symétries, que pouvez-vous dire de la valeur de la densité électronique autour d'un atome j de cette chaîne par rapport à celle autour d'un autre atome j' quelconque ? En déduire que l'on peut écrire g_j, dans l'approximation d'Hückel, sous la forme : $g_j = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\varphi(j)}$ où $\varphi(j)$ est un angle compris entre [0,2π[*a priori* dépendant de j.

I.5. Montrez par symétrie que si l'on a deux atomes quelconques j et j' de cette chaîne alors : $\frac{g_{j+1}}{g_j} = \frac{g_{j'+1}}{g_{j'}} = e^{ik}$ où k est un angle compris entre [0,2π[**indépendant** de j ou j'.

En déduire que $g_j = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i(kj)}$ en justifiant que l'on peut imposer $g_0 = \frac{1}{\sqrt{N}}$.

I.6. En déduire que $k = \frac{2\pi}{N} l$ où *l* est un entier compris entre [0,N[ou]-N/2,N/2] et que

$$|\psi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=0}^{N-1} e^{i\left(\frac{2\pi}{N}k\right)j} |s_j\rangle .$$

I.7. Quel est le nom de l'équation que doit vérifier $|\psi_k\rangle$ si H est l'hamiltonien du système ? Calculez $\langle s_j | H | \psi_k \rangle$, et en déduire que :

$$E_k = \alpha + 2\beta\cos(k) = \alpha + 2\beta\cos\left(\frac{2\pi}{N}k\right) .$$

Dans le cas du lithium, à quelle(s) valeur(s) notée(s) k_F est associé le niveau le plus haut rempli ? A quelle énergie est associé ce niveau (cette énergie ε_F est appelée énergie de Fermi) ?

Dans la limite N □+∞, k devient un paramètre continu compris entre [0, 2π[ou]-π,π] ; on considèrera donc l'énergie E(k) et la fonction d'onde $|\psi\rangle(k)$ *comme des fonctions continues de k. On ne parle alors plus de niveaux discrets, mais de bandes d'énergie. Chaque orbitale atomique initiale de la maille donne naissance à une bande d'énergie.*

I.8. Déduire que les fonctions d'onde associées à k et –k sont dégénérées. En déduire l'énergie totale de cette chaîne. Représentez sur un schéma cette bande (i.e. E en fonction de k) en fonction des paramètres α et β. On précisera les valeurs de l'énergie à k=0, π/2 et π. On placera ε_F sur le schéma.

I.9. Montrer que pour un E(k) donné, on peut trouver deux représentations réelles de la fonction d'onde. Donner la forme réelle des fonctions d'onde pour k=0, k=π/2 et k=π. Représentez les schématiquement. Que pouvez vous dire du caractère liant des fonctions d'ondes pour ces trois points k ?

I.10. L'indice de liaison par atome dans la chaîne peut être déterminé à partir de l'expression : $I_l = \frac{2}{\pi}\int_{k=0}^{k_F} \frac{E(k)-\alpha}{\beta} dk$. Quel est l'indice de liaison dans un dimère d'alcalin ? Quelle est la valeur de cet indice dans le cas d'une chaîne d'alcalins ? d'alcalino-terreux ? Est-ce cohérent avec ce qui est connu expérimentalement ? Pour le magnésium, on donne $|\alpha_{3s}|$ =8 eV $|\alpha_{3p}|$=5 eV $|\beta_{3s}|$=3 eV, $|\beta_{3p}|$=3 eV. Donnez une explication qualitative de l'existence de Mg métal, en supposant pouvoir traiter indépendamment les différentes bandes.

I.11. Une chaîne d'atomes unidimensionnelle est-elle alors un conducteur de l'électricité ? Justifiez.

Dans les métaux de transition, l'énergie de cohésion est assurée majoritairement par les électrons d. Nous allons voir comment est modifiée la chimie si l'on remplace l'alcalin de la chaîne par un métal de transition. On négligera l'influence des orbitales s.

I.12. Si on suppose la chaîne **infinie et linéaire**, quel est son groupe de symétrie **ponctuel** ? A quelles représentations irréductibles sont associées les orbitales d du métal ? En déduire les interactions possibles. En déduire que certaines bandes doivent être dégénérées. Associer ces bandes à l'orbitale atomique correspondante.

I.13. Que pouvez-vous dire de la valeur relative et du signe des intégrales de recouvrement $\left\langle d_{xy}^{j} \middle| d_{xy}^{j+1} \right\rangle$, $\left\langle d_{z^2}^{j} \middle| d_{z^2}^{j+1} \right\rangle$, $\left\langle d_{xz}^{j} \middle| d_{xz}^{j+1} \right\rangle$, $\left\langle d_{yz}^{j} \middle| d_{yz}^{j+1} \right\rangle$, $\left\langle d_{x^2-y^2}^{j} \middle| d_{x^2-y^2}^{j+1} \right\rangle$ entre orbitales d d'atomes adjacents ? En déduire les valeurs relatives et les signes des β_{xy}, β_{xz}, β_{yz}, $\beta_{x^2-y^2}$,β_{z^2} associés à ces bandes. Représentez schématiquement la structure de bande de cette chaîne d'atomes de métaux de transition sur un diagramme E=f(k).

I.14. En supposant que, dans un solide tridimensionnel, les cinq bandes d se comportent comme cinq bandes quasi-dégénérées, expliquez l'évolution des températures de fusion des métaux de transition (voir Fig. 2) dans une ligne du tableau périodique. Même question dans une colonne. Comment peut-on expliquer l'anomalie pour le Rhénium et le Technétium (on pourra s'aider de leur structure électronique atomique) ?

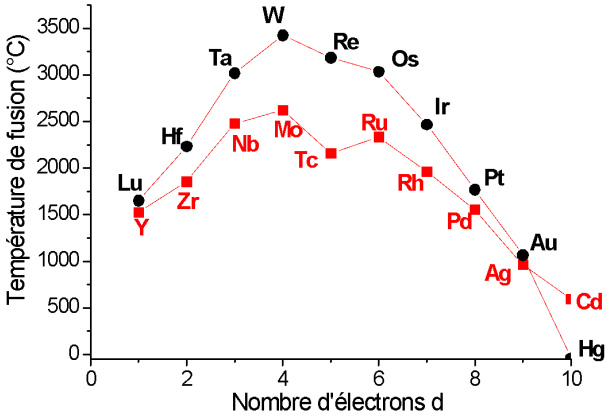
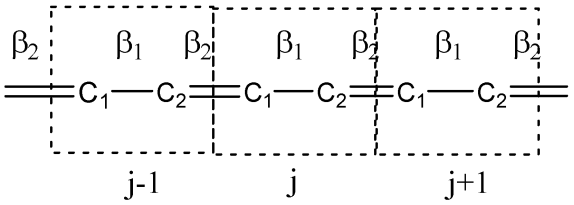


Figure 2 : Evolution de la température de fusion des métaux de transition pour deux périodes de la classification.

Partie II

Les modèles de chimie quantique peuvent être utilisés dans de nombreux domaines. Nous avons vu précédemment leur utilité pour comprendre quelques concepts liés aux systèmes condensés. Nous allons maintenant appliquer l'approche périodique au polyacétylène. Ce polymère est un polyène alterné avec une alternance de liaisons simple et double. Nous allons essayer de comprendre pourquoi l'on observe cette alternance de liaisons longue et courte plutôt qu'une liaison intermédiaire unique entre tous les atomes.

Nous considérons une alternance des liaisons dans un polyène alterné avec N carbones C_1 et N carbones C_2 répartis dans N mailles distinctes:



Pour traduire la conservation de l'indice de liaison, on posera $\beta_1 = (1-\varepsilon)\beta$ et $\beta_2 = (1+\varepsilon)\beta$ où β correspond au paramètre pour un polyène non alterné où toutes les liaisons sont identiques. ε est le paramètre de dissymétrisation de la liaison.

II.1. Comment peut-on définir les systèmes π et σ d'une molécule ? A quel système le modèle de Hückel simple s'applique-t-il ?

II.2. Quelles sont les orbitales à utiliser pour traiter ce problème dans une approche de type Hückel simple ? Définir alors les paramètres α, β_1 et β_2 donnés dans l'énoncé en fonction de H l'hamiltonien du système. Combien utilise-t-on d'électrons par atome de carbone ?

II.3. Comme dans la partie précédente, montrer que l'on peut mettre la fonction d'onde sous la forme $|\psi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{j=0}^{N-1} e^{ikj} \left(a_1 |\varphi_{1j}\rangle + a_2 |\varphi_{2j}\rangle \right)$ avec $|\varphi_{1j}\rangle$ et $|\varphi_{2j}\rangle$ les orbitales considérées, respectivement, de l'atome de carbone 1 et 2 dans la maille j ; $k = \frac{4\pi}{N} l$ ($l \in \left] -\frac{N}{4}, \frac{N}{4} \right]$) et a_1 et a_2 qui vérifient le système suivant :

$$\begin{cases} (E-\alpha)a_1 + \left(\beta_1 + \beta_2 e^{-ik}\right) a_2 = 0 \\ \left(\beta_1 + \beta_2 e^{ik}\right) a_1 + (E-\alpha)a_2 = 0 \end{cases}$$

II.4 En déduire que l'énergie du système, pour un point k, prend deux valeurs données par :

$$E_k = \alpha \pm 2\beta \sqrt{\varepsilon^2 \sin^2\left(\frac{k}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{k}{2}\right)}$$

II.5. A quels cas correspondent ε=0 et ε=1 ? Retrouve-t-on les résultats attendus pour ces valeurs ?

II.6. Sur un même graphe, dessiner, dans la limite N grand, l'énergie E_k en fonction de k sur un intervalle convenablement choisi pour $\varepsilon=0$ et $\varepsilon=0{,}1$. Quelle est l'énergie correspondant au niveau de Fermi pour ces systèmes ?

II.7. Représentez schématiquement les fonctions d'onde aux points k=0, $k=\pi$ pour $\varepsilon=0$ et $\varepsilon=0{,}1$. En déduire la raison de l'ouverture d'un gap énergétique dans le cas du polyène alterné.

II.8. Conclure sur la stabilité du polyène alterné par rapport au polyène non alterné.

II.9. Le polyacétylène est-il un conducteur électrique ? Justifier votre réponse.

Partie III

Cette partie est dépendante des parties I et II. Elle peut être faite en admettant les résultats obtenus précédemment dans ces parties.
Les conclusions sur la plus grande stabilité des formes alternées de la partie précédente doivent être valables pour tous les polyènes en particulier les polyènes aromatiques comme le benzène. Or ceci est contradictoire avec l'expérience et nécessite donc une étude plus précise. Le caractère non alterné de la liaison C-C a été longtemps considéré comme nécessaire à l'aromaticité d'une molécule. Cependant la synthèse de larges cycles aromatiques et alternés comme le [18]-annulène (voir Figure 3) ou le[22]-annulène remet en cause cette vision. Nous allons voir dans cette partie pourquoi certains aromatiques présentent un caractère alterné et d'autres non-alterné.

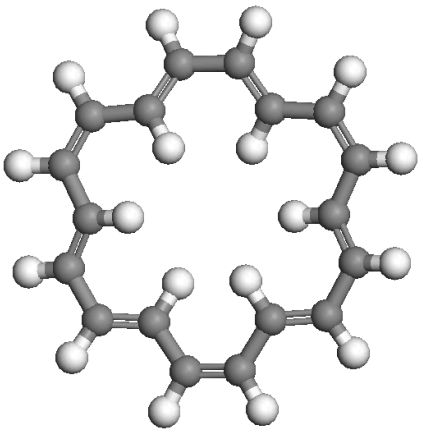


Figure 3 : Aromatique [18]-annulène

A) Le cas du benzène

III.A.1. Justifiez simplement que le benzène, le [18]-annulène et le [22]-annulène sont aromatiques en rappelant un critère simple permettant de prédire si un annulène est aromatique ou non.

III.A.2. Le [10]-annulène et le [14]-annulène ne sont pas aromatiques. Pouvez-vous invoquer une raison structurelle qui les empêche d'être aromatiques ?

III.A.3. Déduire des parties précédentes, l'énergie totale du système π du benzène expérimentalement non-alterné.

III.A.3. Déduire des parties précédentes, l'énergie totale du système π d'un benzène alterné en fonction du facteur de dissymétrisation ε. Déterminer l'énergie de stabilisation par atome du benzène alterné par rapport au benzène non alterné. Faire l'application numérique pour ε=0,1.

III.A.4. Conclure en ne considérant que l'effet du système π du benzène.

III.A.5. Quelle autre énergie, que l'on peut mettre sous la forme $E = \frac{1}{2} k \varepsilon^2 l_0^2$ s'oppose à cette alternance ? D'où provient-elle ?

B) Généralisation

Maintenant considérons le [18]-annulène.
III.B.1. Déterminer son énergie dans le cas non alterné et dans le cas alterné pour un facteur ε=0,1.

III.B.2. Déterminer l'énergie de stabilisation par atome de l'annulène alterné par rapport à l'annulène non alterné pour ε=0,1. Conclure.

III.B.3. En supposant que l'orbitale moléculaire qui va dominer la stabilisation de la forme alternée du polyène est sa HOMO (définir cette abréviation), montrer que dans la limite $N \to \infty$, la stabilisation devient proportionnelle à ε.

III.B.4. En déduire qu'il existe un N donné pour lequel un aromatique cyclique devient alterné.

Partie IV

Cette partie est dépendante de la partie I. Elle peut être faite en admettant les résultats obtenus dans cette partie.

La chimie des surfaces est très importante dans de nombreux domaines de recherche et de l'industrie. En particulier on pourra citer la catalyse hétérogène où des réactions chimiques se déroulent à la surface de catalyseurs en particulier métalliques.

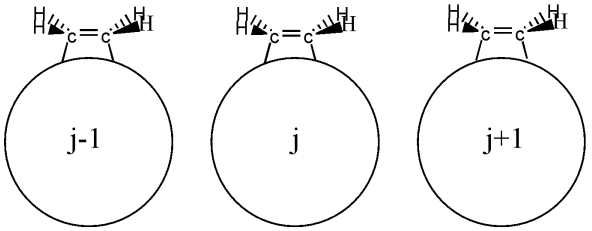


Figure 4

Dans cette partie, nous allons étudier l'énergie d'adsorption d'une molécule d'éthylène sur la chaîne d'alcalins précédemment déterminée en partie I. La molécule d'éthylène peut s'adsorber sur cette chaîne d'atome sur un site apical où l'éthylène est au dessus d'un atome alcalin comme le potassium (voir Fig. 4). Dans la suite, on suppose que l'atome d'alcalin est suffisamment gros pour que l'on puisse négliger les interactions entre molécules d'éthylène adjacentes.

IV.1. Rappelez la forme des orbitales π et π* de l'éthylène. Par symétrie, ces orbitales peuvent-elles toutes interagir avec celles de la chaîne ? On pourra utiliser une table de symétrie ponctuelle (que l'on précisera) en supposant la chaîne purement linéaire avec les molécules d'éthylène adsorbées au dessus (voir Fig. 4). On indiquera sur un schéma les axes x,y,z choisis.

IV.2. Combien y-a-t-il d'électrons à prendre en compte par maille élémentaire ?

De la même manière que précédemment, on cherche les bandes du système chaîne+adsorbat sous la forme : $\psi_k = \sum_{j=0}^{N-1} e^{ijk} \left(a \left| s_j \right\rangle + b \left| \pi_j \right\rangle + c \left| \pi_j^* \right\rangle \right)$.

IV.3. Combien s'attend-on à avoir de bandes ? De la question 1, déduire qu'il existe une bande triviale et que l'on peut exprimer les autres sous la forme : $\psi_k = \sum_{j=0}^{N-1} e^{ijk} \left(a \left| s_j \right\rangle + b \left| \pi_j \right\rangle \right)$.

Dans la suite on posera : $\left\langle s_j \left| H \right| s_j \right\rangle = \alpha$, $\left\langle s_j \left| H \right| s_{j+1} \right\rangle = \left\langle s_j \left| H \right| s_{j-1} \right\rangle = \beta$, $\left\langle \pi_j \left| H \right| \pi_j \right\rangle = \alpha$, $\left\langle \pi_j \left| H \right| s_j \right\rangle = \beta_2 = \gamma\beta$ (γ<1), $\left\langle \pi_j \left| H \right| s_{j+1} \right\rangle = \left\langle \pi_j \left| H \right| s_{j-1} \right\rangle = 0$, $\left\langle \pi_j \left| H \right| \pi_{j+1} \right\rangle = \left\langle \pi_j \left| H \right| \pi_{j-1} \right\rangle = 0$, $\left\langle \pi_j^* \left| H \right| \pi_j^* \right\rangle = \alpha + 2\beta$

IV.4. Justifier que γ <1.

IV.5. En écrivant $\langle s_j | H | \psi_k \rangle$ et $\langle \pi_j | H | \psi_k \rangle$ en déduire le système d'équations :

$$\begin{cases} (\alpha - E + 2\beta\cos(k))a + \gamma\beta b = 0 \\ \gamma\beta a + (\alpha - E)b = 0 \end{cases}$$

IV.6. En déduire que : $E = \alpha + \beta\left(\cos(k) \pm \sqrt{\cos^2(k) + \gamma^2}\right)$. Tracez schématiquement les bandes du solide en prenant γ=0,5 (on précisera l'énergie de la bande triviale).

IV.7. Déterminez la forme des fonctions d'onde en fonction de k, γ et Δ, le facteur de normalisation, que l'on de calculera pas. Donner la représentation schématique des OM du cristal associées à k=0 ; k=π/2 et k=π.

IV.8. Déterminez le niveau de Fermi dans ce solide.

IV.9. Déterminer l'énergie totale par maille de ce solide (on prendra γ=0,5) et en déduire l'énergie d'adsorption de l'éthylène sur le fil de sodium. On définira l'énergie d'adsorption comme la différence de l'énergie du système adsorbé et de l'énergie des systèmes libres. (On donne : $\int_0^{\pi}\left(\sqrt{\cos^2(k)+0{,}25}\right)dk = 3{,}82$ et $\int_0^{\pi/2}\left(\sqrt{\cos^2(k)+0{,}25}\right)dk = 1{,}91$) Conclure.

IV.10. Microscopiquement cela implique-t-il une absence de liaison métal-carbone ?

Dans le cas d'une surface métallique, les atomes de surface ne sont pas seuls mais liés à la masse du métal (pour un solide macroscopique, on a un atome de surface pour 10^9 atomes de la masse du métal). La présence de cette masse conduit à imposer en première approximation la position du niveau de Fermi de la surface.

IV.11. En supposant que lorsque la chaîne de métal est mise en contact avec la masse de métal, la modification principale est d'imposer le niveau de Fermi à $\varepsilon_F = \alpha$, déduire l'énergie d'adsorption de l'éthylène dans ce cas. Conclure.

Fin du problème 1.

Annexe

C_s	E	σ_h		
A’	1	1	x,y	$x^2 ;y^2 ;z^2 ;xy$
A”	1	-1	z	$xz ;yz$

C_i	E	i		
A_g	1	1		$x^2 ;y^2 ;z^2 ;xy ; xz ;yz$
A_u	1	-1	x ;y ;z	

C_2	E	C_2		
A	1	1	z	$x^2 ;y^2 ;z^2 ;xy$
B	1	-1	x ; y	$xz ;yz$

C_{2v}	E	C_2	σ_v(xz)	σ_v(yz)		
A_1	1	1	1	1	z	$x^2 ;y^2 ;z^2$
A_2	1	1	-1	-1		xy
B_1	1	-1	1	-1	x	xz
B_2	1	-1	-1	1	y	yz

$C_{\infty v}$	E	2C(φ)	$\infty\sigma_v$		
Σ^+	1	1	1	z	$x^2+y^2 ;z^2$
Σ^-	1	1	-1		
Π	2	2cosφ	0	(x,y)	(xz,yz)
Δ	2	2cos2φ	0		(x^2-y^2,xy)
Φ	2	2cos3φ	0		
…….	…….	…….	…….	……	……

$D_{\infty h}$	E	2C(φ)	$\infty\sigma_v$	i	2S(φ)	$\infty C'_2$		
Σ_g^+	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2 ;z^2$
Σ_g^-	1	1	-1	1	1	-1		

Π_g	2	2cosφ	0	2	-2cosφ	0		*(xz,yz)*
Δ_g	2	2cos2φ	0	2	2cos2φ	0		(x^2-y^2,xy)
……	……	……	……	……	……	……	……	……
Σ_u^+	1	1	1	-1	-1	-1	*z*	
Σ_u^-	1	1	-1	-1	-1	1		
Π_u	2	2cosφ	0	-2	2cosφ	0	*(x,y)*	
Δ_u	2	2cos2φ	0	-2	-2cos2φ	0		

Problème 2
Extraction et dosage de cations métalliques

Ce problème se compose de deux parties totalement indépendantes, ayant trait respectivement à la problématique de l'extraction et du dosage de cations métalliques dans l'eau. Dans la première partie, on s'intéresse aux conditions d'extraction d'une espèce métallique en solution aqueuse, en étudiant tout particulièrement l'influence du pH et de la présence de ligand. La deuxième partie aborde une méthode très sensible de dosage des cations métalliques en solution aqueuse : la redissolution anodique. Dans les deux parties, les résultats théoriques seront illustrés sur l'exemple du plomb, dont la toxicité reconnue requiert d'en connaître précisément la teneur notamment dans les eaux à usage domestique.

I – Extraction de cations métalliques en solution aqueuse : rôle du pH et de la complexation

I-1 Coefficients de complexation et de protonation

On considère les équilibres de complexation successifs d'un cation métallique M par un ligand L décrits par les équations (sans tenir compte des charges) :

$$M + L \rightleftarrows ML \quad (1)$$
$$ML + L \rightleftarrows ML_2 \quad (2)$$
$$\ldots$$
$$ML_{j-1} + L \rightleftarrows ML_j \quad (j)$$

À chacun de ces équilibres est associée une constante d'équilibre de formation notée K_j pour l'équilibre *(j)*.

I-1-1 Définir la constante de formation globale β_j du complexe ML_j à partir de M, en fonction des constantes K_j.

On appelle *coefficient de complexation* de M par L le rapport, noté $\alpha_{M(L)}$, de la concentration totale en cation métallique (sous toutes ses formes) C_M à la concentration en cation métallique libre [M] :

$$\alpha_{M(L)} = \frac{C_M}{[M]}$$

I-1-2 Etablir la relation entre $\alpha_{M(L)}$, les constantes de formation β_j et la concentration en ligand libre [L].

Lorsque le ligand est l'ion hydroxyde, on peut obtenir une courbe de variation de $\log\alpha_{M(OH)}$ en fonction du pH. On note pK_e le produit ionique de l'eau.

N.B. Dans la suite, on considérera qu'un terme d'une somme est négligeable devant l'autre lorsque les deux sont dans un rapport 1:10.

I-1-3 Montrer que cette courbe peut, en première approximation, être assimilée à un ensemble de segments de droite d'équations :

$$\log\alpha_{M(OH)} = \log\beta_j - j\cdot pK_e + j\cdot pH \quad \textit{pour } j \textit{ entier} \geq 0 \qquad \text{(E1)}$$

On précisera, pour chaque valeur de j, le domaine de pH de validité de l'équation (E1). Quelle valeur doit-on considérer pour β_0 ?

I-1-4 Dans le cas du plomb, les constantes de formation globales des complexes hydroxylés $Pb(OH)_j$ sont données par le tableau 1 :

j	1	2	3
Log β_j	6,2	10,3	13,3

Tableau 1 : Constantes de formation globales des complexes $Pb(OH)_j$.

Tracer la courbe $\log\alpha_{Pb(OH)}$ = f(pH), compte tenu de l'approximation du I-1-3. On précisera les valeurs numériques des intervalles de pH pour lesquels la courbe est assimilable à un segment de droite.

Plus généralement, lorsque le ligand L possède des propriétés acido-basiques (au sens de Brönsted), on peut faire intervenir un *coefficient de protonation*, noté $\alpha_{L(H)}$, défini comme le rapport de la concentration totale de L (sous toutes ses formes) C_L à la concentration en ligand libre [L] :

$$\alpha_{L(H)} = \frac{C_L}{[L]}$$

I-1-5 Quel rôle joue généralement L du point de vue des propriétés acido-basiques de Brönsted ? Justifier votre réponse.

I-1-6 Dans le cas d'équilibres de protonation successifs de constante d'acidité K_{Aj}, établir la relation entre $\alpha_{L(H)}$, les constantes K_{Aj} et $[H^+]$.
On se placera dans le cas où $C_L >> C_M$.

I-1-7 Lorsque le ligand est l'EDTA (EthaneDiamineTétraAcétate), les constantes d'acidité sont données par le tableau 2 :

j	1	2	3	4
$pK_{A,j}$	10,3	6,2	2,7	2,0

Tableau 2 : Constantes d'acidité correspondant aux protonations successives de l'EDTA.

I-1-7-1 Représenter le ligand EDTA.

I-1-7-2 En utilisant le même type d'approximation qu'en I-1-3, tracer l'allure de la variation de $\log\alpha_{L(H)}$ en fonction du pH.

I-1-8 On considère maintenant le cas de la complexation de M par un ligand L ayant des propriétés basiques.

I-1-8-1 Quelle relation peut-on établir entre $\alpha_{M(L)}$ et $\alpha_{L(H)}$?

La variation du coefficient de complexation du plomb par l'EDTA $\alpha_{Pb(EDTA)}$ en fonction du pH est représentée sur la figure 1.

I-1-8-2 Justifier l'allure de la courbe de la figure 1, compte tenu des résultats précédemment établis. Cette variation de $\alpha_{Pb(EDTA)}$ avec le pH était-elle prévisible ?

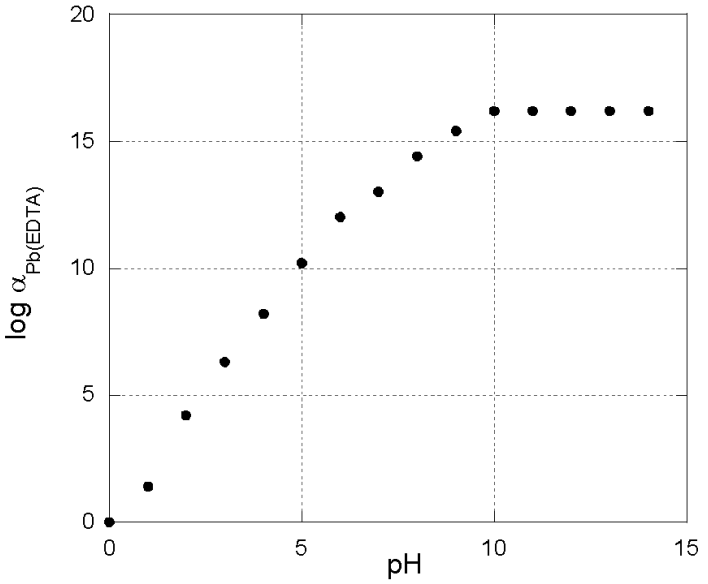


Figure 1 : Variation du logarithme du coefficient de complexation du cation plomb par l'EDTA en fonction du pH.

I-2 Extraction sélective de cations métalliques

Dans cette partie, on s'intéresse à l'extraction sélective de cations métalliques présents en solution aqueuse, par un solvant organique contenant un agent extractant. Il s'agit notamment d'étudier le rôle du pH et de la composition de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction du métal.

N.B. Dans la suite, les indices «a» et «o» se rapportent respectivement aux phases aqueuse et organique.

I-2-1 Expression du rendement d'extraction

Soit P le coefficient de partage entre les deux phases, défini comme le rapport de la concentration totale de l'espèce à extraire en phase organique à la concentration totale de l'espèce à extraire en phase aqueuse. On note ρ le rendement d'extraction, défini comme la quantité de composé extraite dans la phase organique par rapport à la quantité totale de ce composé. On note ν le rapport des volumes des deux phases :

$$\nu = \frac{V_o}{V_a}$$

I-2-1-1 Etablir la relation :

$$\rho = \frac{\nu P}{1 + \nu P}$$

Dans le cas où l'espèce à extraire est un cation métallique, la phase organique doit contenir un agent extractant : celui-ci est souvent une molécule de type HR, c'est-à-dire possédant un hydrogène labile, substituable par le cation métallique selon l'équation générale :

$$z(HR)_o + M_a^{z+} \rightleftarrows (MR_z)_o + zH_a^+ \qquad \text{(Ex)}$$

On note K_{ex} la constante d'équilibre (appelée *constante d'extraction*) associée à l'équilibre (Ex).

I-2-1-2 Quel type de fonction(s) doit comporter la partie R de l'agent extractant ? Proposer un exemple de structure pour R.

I-2-1-3 Donner l'expression du coefficient de partage P_M du cation métallique en fonction de K_{ex}, $[HR]_o$ et $[H^+]_a$.

I-2-1-4 En déduire une expression de log $[\rho_M/(1-\rho_M)]$ en fonction du pH, où ρ_M désigne le rendement d'extraction du cation métallique.

I-2-2 Problème de la désextraction partielle de l'extractant

Selon la valeur du pH de la solution aqueuse, une désextraction partielle de HR de la phase organique vers la phase aqueuse doit être envisagée, sous la forme des espèces $(HR)_a$ et $(R^-)_a$.

On note C_{HR} la concentration totale de HR dans la phase organique. On suppose que HR est en large excès par rapport au cation métallique.

I-2-2-1 Discuter qualitativement l'influence du pH sur la désextraction de HR de la phase organique vers la phase aqueuse.

I-2-2-2 Montrer que ρ_M s'exprime en fonction de ρ_{HR} selon l'équation :

$$\frac{\rho_M}{1-\rho_M} = K'\left(\frac{\rho_{HR}}{[H^+]}\right)^z$$

où K' est une constante dont on donnera l'expression.

On peut quantifier l'influence du pH sur le rendement d'extraction de HR en introduisant le coefficient de protonation de HR, noté α_{HR}, défini comme le rapport de la concentration totale de HR en phase aqueuse (sous toutes ses formes) à la concentration de la seule forme HR dans cette même phase (cf. I-1).

I-2-2-3 Montrer que ρ_{HR} s'exprime en fonction de α_{HR} et du coefficient de partage $P°_{HR}$ de HR à pH = 0, selon l'équation :

$$\rho_{HR} = \frac{\nu P^\circ_{HR}}{\nu P^\circ_{HR} + \alpha_{HR}} \quad \text{(E2)}$$

I-2-3 Complexation du cation métallique en phase aqueuse

Lorsque le cation métallique est lui-même présent sous plusieurs formes en solution aqueuse (libre et complexé par exemple), on définit un coefficient de

partage conditionnel P'_M en fonction du coefficient de complexation α_M (défini en I-1).

I-2-3-1 Donner l'expression de P'_M en fonction de P_M et α_M.

I-2-3-2 En déduire l'expression finale de log [$\rho_M/(1-\rho_M)$] en fonction du pH, faisant intervenir ρ_{HR}, α_M et K'.

I-2-4 Influence du pH sur le rendement d'extraction du métal

Le choix optimal des conditions d'extraction peut être visualisé par le tracé de la fonction :

$$Y = z\left(pH + \log \rho_{HR}\right) - \log \frac{\rho_M}{1-\rho_M} + \log K'$$

en fonction du pH, pour une valeur donnée du rendement d'extraction du métal. Il suffit ensuite de chercher le point de croisement de ce graphe avec celui de la fonction α_M(pH) pour obtenir la valeur effective de ρ_M à ce pH. En répétant la procédure pour chaque valeur de ρ_M, on construit ainsi point par point le graphe ρ_M = f(pH).

On supposera dans la suite : νP°_{HR} >> 1

I-2-4-1 À partir de l'équation (E2), montrer que la fonction Y(pH) peut être représentée en première approximation par deux segments de droite. On précisera les domaines de pH où cette approximation est valable.

I-2-4-2 Dans l'approximation précédente, représenter l'allure de la fonction Y(pH) pour ρ_M = 0,01 et ρ_M = 0,99.

I-2-4-3 Lorsque l'extraction est réalisée en présence de ligand L dans la phase aqueuse (tel que l'EDTA), la courbe ρ_M = f(pH) obtenue est globalement croissante, alors qu'en l'absence de ligand (autre que OH^-), cette même courbe présente une partie croissante et une autre décroissante.

Comment peut-on expliquer ce résultat compte tenu de ceux du I-1 ?

I-2-5 Application à l'extraction du plomb

En pratique, on utilise souvent comme extractant du plomb la dithizone, notée HDz, qui forme un complexe neutre avec l'ion Pb^{2+}. On opère avec des volumes égaux de phases organique ($CHCl_3$) et aqueuse et on utilise une solution de dithizone à 10^{-4} mol L^{-1} dans $CHCl_3$.

On donne les valeurs numériques suivantes pour l'extraction par la dithizone :

pK_a (HDz/Dz^-) = 4,5

log K_{ex} = 0,45

log $P°_{HDz}$ = 6,1

I-2-5-1 Calculer logK' pour l'extraction de Pb^{2+} par la dithizone.

I-2-5-2 Déterminer les intervalles de pH permettant de réaliser l'approximation du I-2-4-1.

I-2-5-3 En utilisant cette approximation, représenter les variations de Y(pH) pour ρ_{Pb} = 0,01 et ρ_{Pb} = 0,99.

I-2-5-4 Superposer sur le graphe précédent la courbe log$\alpha_{Pb(OH)}$ = f(pH) obtenue en I-1-4. En déduire l'allure de la courbe ρ_{Pb} = f(pH) en l'absence d'autre ligand du plomb que les ions hydroxydes. Quel domaine de pH permet une extraction efficace ?

I-2-5-5 Superposer sur le graphe précédent la courbe log$\alpha_{Pb(EDTA)}$ = f(pH) de la figure 1. En déduire l'allure de la courbe ρ_{Pb} = f(pH) lorsque l'extraction est réalisée en présence d'EDTA. Comparer au cas précédent.

II – Détection électrochimique de cations métalliques en solution aqueuse : exemple de la redissolution anodique

II-1 Electrolyse à potentiel contrôlé

On considère le cas d'une solution contenant une seule espèce électroactive (le cation métallique M^{z+}) ainsi qu'un électrolyte fort en concentration nettement supérieure à celle de l'espèce électroactive.

On rappelle l'expression de l'intensité limite de diffusion i_l, en régime stationnaire, correspondant à l'oxydation ou à la réduction de l'espèce k à l'électrode :

$$i_l = \pm nFAm_k C_k^S \qquad (1)$$

avec : n = nombre d'électrons échangés au cours de la réaction redox

F = constante de Faraday

A = aire de l'électrode

m_k = constante de vitesse de diffusion de l'espèce k

C_k^S = concentration de l'espèce k au sein de la solution.

II-1-1 Quelle est la signification physique de m_k ? Citer deux paramètres dont dépend directement m_k.

II-1-2 Représenter schématiquement l'allure de la courbe intensité-potentiel correspondant à la réduction du cation métallique en métal, en régime de diffusion stationnaire. On fera figurer la position de i_l sur ce graphe.

II-1-3 Donner l'expression du courant limite de diffusion donné par l'équation (1), dans le cas de la réduction de M^{z+} en métal M.

Dans la suite, on se place dans les conditions d'une électrolyse à un potentiel contrôlé, tel que la vitesse de réduction du cation métallique en

métal au voisinage de l'électrode soit maximale. Le volume de la solution V^S est supposé constant.

II-1-4 Faire figurer la valeur optimale du potentiel à imposer sur le graphe du II-1-2.

Soit dQ la variation élémentaire de la quantité d'électricité traversant l'interface électrode|solution pendant la durée dt. Cette variation s'accompagne d'une variation dC_M^S de la concentration en cation métallique dans la solution.

II-1-5 Etablir l'équation reliant dQ à dC_M^S .

II-1-6 Montrer que $C_M^S\ (t)$ peut se mettre sous la forme :

$$C_M^S(t) = C_M^S(0)\exp(-\lambda t)$$

où λ est une constante dont on donnera l'expression.

II-1-7 En déduire l'expression de l'intensité $i(t)$ au cours de l'électrolyse.

II-1-8 Définir le temps de demi-électrolyse. Donner son expression en fonction de λ.

II-2 Principe de la redissolution anodique

La redissolution anodique est une technique se déroulant en deux phases successives : pré-électrolyse à potentiel contrôlé suivie d'une analyse par voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel. On parle de redissolution car l'étape de pré-électrolyse, réalisée à la surface d'une électrode à goutte de mercure, consiste en un dépôt du métal sous forme d'amalgame qui est ensuite redissous lors de l'étape d'analyse.

Soit R_g le rayon de la goutte de mercure, supposée sphérique, utilisée pour l'étape de pré-électrolyse, de durée τ, réalisée dans les mêmes conditions qu'en II-1.

II-2-1 Etablir l'expression de la quantité d'électricité Q_τ ayant traversé l'interface électrode|solution au bout du temps τ, en fonction de n, F, V^S, C_M^S et λ.

II-2-2 En déduire l'expression de la concentration C_M^g de métal dans la goutte de mercure au bout du temps τ, en fonction de R_g et des variables précédentes.

Dans les conditions expérimentales de mise en œuvre de la pré-électrolyse, la relation entre C_M^g et C_M^S s'écrit :

$$C_M^g \approx \frac{3 m_M \tau}{R_g} C_M^S \qquad (2)$$

II-2-3 À quelle condition sur la durée d'électrolyse l'équation (2) est-elle valable ?

II-2-4 Expliquer pourquoi l'étape de pré-électrolyse constitue également une étape de **pré-concentration**.

L'étape d'analyse consiste, après un temps de repos suivant la pré-électrolyse, à redissoudre l'amalgame en cation métallique lors du balayage linéaire de potentiel : on mesure alors un courant de pic I_p, proportionnel à la concentration C_M^g .

II-2-5 Dans quel sens doit s'effectuer le balayage de potentiel lors de la redissolution ?

La détermination de la concentration en cation métallique dans la solution C_M^S peut être réalisée par la méthode dite « des ajouts dosés ». Elle consiste à rajouter dans la solution des quantités connues de l'espèce à doser. On porte ensuite $I_p=f(n)$, où n désigne le numéro de l'ajout, consistant

en un volume V_{aj} de solution étalon de concentration C_M^{aj} . On suppose que le volume V_{aj} est suffisamment faible devant V^S pour négliger la dilution.

II-2-6 Quel type de graphe obtient-on pour $I_p=f(n)$? Justifier la réponse.

II-2-7 En déduire une méthode directe permettant d'accéder à C_M^S .

II-3 Application au dosage du plomb dans l'eau

La redissolution anodique peut être appliquée avec succès au dosage de traces de cations métalliques en solution aqueuse telles que les traces de plomb, souvent présentes dans l'eau du robinet par exemple. Dans le cas d'une eau de consommation, la limite autorisée est de 10 µg.L^{-1}.

II-3-1 Comment expliquer la présence de plomb dans l'eau du robinet ?

Pour réaliser le dosage d'un échantillon d'eau, on effectue une pré-électrolyse sur une électrode à goutte de mercure dans les conditions expérimentales suivantes :

$$R_g = 0.5\ mm$$
$$m_{Pb} = 0{,}01\ cm.s^{-1}$$
$$\tau_{el} = 300\ s$$
$$V^S = 10\ mL$$

II-3-2 Quel facteur de pré-concentration en plomb obtient-on à l'issue de la pré-électrolyse ?

La méthode des ajouts dosés est mise en œuvre sur un échantillon d'eau de volume V^S = 10 mL, dans lequel sont effectués des ajouts successifs de V_{aj} = 10 µL d'une solution étalon de nitrate de plomb de concentration 10^{-5}

mol L^{-1}. Le courant de pic correspondant à la redissolution de l'amalgame de plomb, mesuré après chaque ajout, est donné par le tableau 3 :

n	0	1	2	3
I_p / nA	30	39	49	58

Tableau 3 : Courants de pic mesurés lors de la redissolution anodique de plomb sur électrode à goutte de mercure en fonction du numéro de l'ajout.

II-3-3 Déterminer la concentration en plomb dans l'échantillon d'eau analysé. Celle-ci satisfait-elle la norme en vigueur ?

Fin de l'épreuve.

Annexe

Données numériques :

Constante des gaz parfaits R = 8,31 $J.K^{-1}.mol^{-1}$

Constante de Faraday F = 96500 $C.mol^{-1}$

Produit ionique de l'eau (à 298 K) : pK_e = 14

Données sur le plomb :

Masse molaire : 207 $g.mol^{-1}$

Potentiel standard à 298 K : $E°(Pb^{2+}/Pb)$ = -0,13 V vs. ESH