

SESSION 2022

**AGRÉGATION
CONCOURS EXTERNE**

Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : PHYSIQUE

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 5 heures

Calculatrice autorisée selon les modalités de la circulaire du 17 juin 2021 publiée au BOEN du 29 juillet 2021.

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

Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier.

Tournez la page S.V.P.

A

INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAE	1500A	102	0386

Quelques aspects de la chimie de l'euporium

Les terres rares constituent un ensemble d'éléments aux propriétés proches : les quinze « lanthanides », de numéro atomique compris entre 57 (lanthane, La) et 71 (lutétium, Lu), ainsi que le scandium ($Z = 21$) et l'yttrium ($Z = 49$), souvent mélangés aux lanthanides dans les minerais, et dont les propriétés sont similaires.

Exception faite du prométhium, radioactif, ces éléments ne sont pas particulièrement rares dans la croûte terrestre : entre 0,5 ppm en masse pour le moins abondant (lutétium) et 70 ppm pour le plus abondant (cérium), à comparer aux 60 ppm du cuivre, 0,075 ppm de l'argent et 0,004 ppm de l'or.

Ils sont répartis de façon assez homogène sur Terre mais les principaux gisements identifiés se situent en Chine, pays qui est de loin le principal producteur de terres rares. Les minerais les plus courants sont la bastnaésite (fluorocarbonate de terres rares) et la monazite (phosphate de terres rares). Les différents éléments y sont présents en mélange et, en raison de la proximité de leurs propriétés, ils sont très difficilement séparables.

Ce sujet est principalement consacré à l'euporium (Eu, $Z = 63$), élément situé vers le milieu des lanthanides, présent en moyenne à 2 ppm dans la croûte terrestre, dont le principal minerai est la bastnaésite. Il trouve ses principales applications pour l'éclairage, en tant que luminophore pour la cathodoluminescence (téléviseurs LCD et plasma) et la fluorescence (lampes fluorescentes) : rouge à l'état Eu^{3+} dans une matrice d'oxyde ou d'oxysulfure d'yttrium, bleu à l'état Eu^{2+} dans un aluminat de bore et magnésium.

Ce sujet comporte trois parties indépendantes :

Partie 1 – Les lanthanides et leur place dans le tableau périodique

Partie 2 – Propriétés oxydo-réductrices du couple Eu (III) / Eu (II)

2.A. Oxydes d'euporium

2.B. Cinétique de la réduction de l'acide pyruvique par l'ion Eu^{2+}

Partie 3 – Complexes de l'euporium (III)

3.A. Synthèse de complexes de l'euporium (III) à ligands organiques

3.B. Séparation des terres rares par extraction liquide-liquide à l'aide de complexes

Le tableau périodique des éléments (dernière version publiée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée en décembre 2018), comportant notamment les numéros atomiques et masses atomiques molaires est placé en annexe à la fin de l'énoncé.

On donne les valeurs de trois constantes universelles :

Constante d'Avogadro : $N = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Faraday : $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Partie 1 – Les lanthanides et leur place dans le tableau périodique

Les lanthanides sont les éléments de numéro atomique compris entre $Z = 57$ (lanthane, La) et $Z = 71$ (Lu). On utilise la notation générique « Ln » pour les désigner. Cette partie aborde la façon de les ranger dans le tableau périodique.

Les configurations électroniques de valence expérimentales des atomes des lanthanides et des actinides à l'état fondamental sont fournies dans le tableau 1.

Tableau 1 – Configurations électroniques de valence expérimentales des atomes des lanthanides ($Z = 57$ à 71) et des actinides ($Z = 89$ à 103) à l'état fondamental

57 La (5d) ¹ (6s) ²	58 Ce (4f) ¹ (5d) ¹ (6s) ²	59 Pr (4f) ³ (6s) ²	60 Nd (4f) ⁴ (6s) ²	61 Pm (4f) ⁵ (6s) ²
89 Ac (6d) ¹ (7s) ²	90 Th (6d) ² (7s) ²	91 Pa (5f) ² (6d) ¹ (7s) ²	92 U (5f) ³ (6d) ¹ (7s) ²	93 Np (5f) ⁴ (6d) ¹ (7s) ²

62 Sm (4f) ⁶ (6s) ²	63 Eu (4f) ⁷ (6s) ²	64 Gd (4f) ⁷ (5d) ¹ (6s) ²	65 Tb (4f) ⁹ (6s) ²	66 Dy (4f) ¹⁰ (6s) ²
94 Pu (5f) ⁶ (7s) ²	95 Am (5f) ⁷ (7s) ²	96 Cm (5f) ⁷ (6d) ¹ (7s) ²	97 Bk (5f) ⁹ (7s) ²	98 Cf (5f) ¹⁰ (7s) ²

67 Ho (4f) ¹¹ (6s) ²	68 Er (4f) ¹² (6s) ²	69 Tm (4f) ¹³ (6s) ²	70 Yb (4f) ¹⁴ (6s) ²	71 Lu (4f) ¹⁴ (5d) ¹ (6s) ²
99 Es (5f) ¹¹ (7s) ²	100 Fm (5f) ¹² (7s) ²	101 Md (5f) ¹³ (7s) ²	102 No (5f) ¹⁴ (7s) ²	103 Lr (5f) ¹⁴ (6d) ¹ (7s) ²

1. Identifier l'atome dont la configuration électronique à l'état fondamental constitue la configuration électronique de cœur des lanthanides, en justifiant très brièvement la réponse, et écrire la configuration électronique de cet atome à l'état fondamental.

2. Parmi les configurations électroniques à l'état fondamental des lanthanides ($Z = 57$ à 71), indiquer celles qui sont irrégulières au sens de la méthode de Klechkowski, en justifiant brièvement la réponse.

Les cations des lanthanides possèdent des propriétés d'oxydoréduction.

3. Rappeler la définition d'un oxydant et d'un réducteur.

Les espèces des lanthanides à l'état d'oxydation + III sont toutes très courantes. Il existe aussi des espèces assez stables du cérium, du praséodyme et du terbium à l'état d'oxydation + IV, et de l'euprium et du samarium à l'état d'oxydation +II.

4. En justifiant brièvement la réponse à partir de ces seules informations, prévoir si le potentiel standard E° du couple $\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) / \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$ est probablement supérieur ou inférieur à celui des couples analogues ($\text{Ln}^{4+}(\text{aq}) / \text{Ln}^{3+}(\text{aq})$) pour les autres éléments des lanthanides. Même question pour $E^\circ(\text{Eu}^{3+}(\text{aq}) / \text{Eu}^{2+}(\text{aq}))$ par rapport aux autres $E^\circ(\text{Ln}^{3+}(\text{aq}) / \text{Ln}^{2+}(\text{aq}))$.

5. En justifiant brièvement la réponse à partir des configurations électroniques, indiquer s'il est possible de prévoir que l'état d'oxydation +III est courant pour l'ensemble des lanthanides.

6. Proposer une justification au fait qu'il existe couramment des espèces du cérium à l'état d'oxydation +IV mais pas à l'état +V.

Un étudiant de niveau L2 vous demande à la fin d'un cours :

« Je peux facilement justifier la stabilité de Eu^{2+} par rapport à Eu^{3+} en vertu de la règle des sous-couches à moitié remplies. Mais j'ai trouvé des données thermodynamiques étonnantes à propos de cette règle. D'après l'*Usuel de chimie générale et minérale* de Bernard et Busnot, les enthalpies standard de formation à 298 K des atomes N et O à l'état gazeux valent respectivement $\Delta_f H^\circ(\text{N}(\text{g})) = 472,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_f H^\circ(\text{O}(\text{g})) = 249,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: y aurait-il une erreur dans ces données ? »

7. Proposer une réponse à cet étudiant abordant :

- le sens ou l'absence de sens à donner à l'expression « stabilité de Eu^{2+} par rapport à Eu^{3+} » ;
- l'existence ou l'absence de principes de mécanique quantique justifiant la « règle de stabilité des sous-couches à moitié remplies » ;
- l'identification du problème de l'étudiant avec le sens de l'inégalité $\Delta_f H^\circ(\text{N}(\text{g})) > \Delta_f H^\circ(\text{O}(\text{g}))$, une interprétation du sens de cette inégalité ou la conclusion qu'il y a une erreur dans ces données. *Des arguments concis mais précis sont attendus pour cette réponse.*

Dans la dernière version du tableau périodique fournie par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC en anglais) fournie en annexe, les lanthanides sont regroupés dans une seule case sous l'yttrium, puis individualisés sur une ligne de quinze éléments située sous le tableau périodique. Des projets de tableau périodique à 32 colonnes sont actuellement proposés par des auteurs pour inclure tous ces éléments au cœur du tableau périodique plutôt que de les placer à part. Deux propositions sont notamment à l'étude, elles sont nommées A (figure 1) et B (figure 2).

1															2		
H															He		
3	4	Proposition A										...	10				
Li	Be												Ne				
11	12											...	18				
Na	Mg												Ar				
19	20	21											22	23	36
K	Ca	Sc											Ti	V			Kr
37	38	39											40	41	54
Rb	Sr	Y											Zr	Nb			Xe
55	56	57	58	59	60	...	69	70	71	72	73	86			
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd		Tm	Yb	Lu	Hf	Ta			Rn			
87	88	89	90	91	92	...	101	102	103	104	105	118			
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U		Md	No	Lr	Rf	Db			Og			

Figure 1 – Proposition A de tableau périodique à 32 colonnes

1 H														2 He				
3 Li	4 Be	Proposition B											... 10 Ne					
11 Na	12 Mg												... 18 Ar					
19 K	20 Ca												21 Sc	22 Ti	23 V	36 Kr
37 Rb	38 Sr												39 Y	40 Zr	41 Nb	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	...	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	86 Rn				
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	...	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	104 Rf	105 Db	118 Og				

Figure 2 – Proposition B de tableau périodique à 32 colonnes

8. Expliquer en quoi le regroupement de **quinze** éléments pour les lanthanides dans une ligne du tableau périodique (comme dans celui de l’IUPAC) peut présenter une difficulté didactique.

9. Montrer en quoi ces deux propositions résolvent de façon différente la difficulté identifiée à la question 8. Proposer des arguments favorables et défavorables aux propositions A et B :

- dans un premier temps en ne considérant que les configurations électroniques fournies dans le tableau 1 ;
- dans un second temps en considérant aussi les données expérimentales du tableau 2 (températures de fusion, énergies d’ionisation, électronégativités).

Cette question 9 nécessite des argumentations précises et approfondies dont la rédaction prend du temps, elle a un poids en conséquence dans le barème.

Tableau 2 – Températures de fusion (T_{fus} , exprimées en K), sommes des trois premières énergies d’ionisation ($E_{i1} + E_{i2} + E_{i3}$, exprimées en $\text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et électronégativités dans l’échelle d’Allred-Rochow (χ_{AR}) de quelques éléments du tableau périodique

Élément	$T_{\text{fus}} / \text{K}$	$E_{i1} + E_{i2} + E_{i3} / \text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	χ_{AR}
Sc	1814	4,26	1,20
Y	1799	3,78	1,11
La	1193	3,46	1,08
Sc	1814	4,26	1,20
Y	1799	3,78	1,11
Lu	1936	3,89	1,14
Ti	1941	4,62	1,32
Zr	2128	4,14	1,22
Hf	2506	4,34	1,23
V	2183	4,89	1,45
Nb	2750	4,46	1,23
Ta	3290	4,55	1,33
Cr	2180	5,14	1,56
Mo	2896	4,86	1,30
W	3695	4,99	1,40

Partie 2 – Propriétés oxydo-réductrices du couple Eu (III) / Eu (II)

L'euporium est une des rares terres rares dont l'état d'oxydation +II est courant, sous forme d'oxyde à l'état solide ou d'ion Eu^{2+} en solution aqueuse. Cette partie aborde deux aspects de la chimie de l'euporium (II) : propriétés des oxydes et cinétique de la réduction de l'acide pyruvique.

2.A. Oxydes d'euporium

L'oxyde d'euporium (II) EuO est un des rares exemples de matériau semi-conducteur ferromagnétique à haute aimantation. Des recherches sont effectuées pour en fabriquer des films minces de structure cristallographique parfaitement régulière.

2.A.1. Structure cristallographique

Données pour cette partie 2.A.1 :

Masses atomiques molaires, en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: O : 16,0 ; Eu : 152,0

Électronégativités dans l'échelle de Pauling : O : 3,4 ; Eu : 1,2

L'oxyde d'euporium (II) solide a pour masse volumique $\rho = 8,22 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Il cristallise dans un système de type NaCl : les entités d'oxygène forment une structure cubique à faces centrées dont les entités d'euporium occupent la totalité des sites octaédriques ; ou encore, de façon équivalente, les entités d'euporium forment aussi une structure cubique à faces centrées, décalée d'une demi-arête par rapport à celle des entités d'oxygène.

10. Dessiner la maille conventionnelle de l'oxyde d'euporium EuO .

11. Déterminer le paramètre de maille a de l'oxyde d'euporium EuO .

Le tableau 3 fournit les rayons métallique (r_M), covalent (r_C) et ionique (r_I , pour Eu^{2+} et O^{2-}) des éléments Eu et O.

Tableau 3 – Rayons métallique (r_M), covalent (r_C) et ionique (r_I , pour Eu^{2+} et O^{2-}) des éléments Eu et O

	r_M / pm	r_C / pm	r_I / pm
Eu	198	185	117
O	89	73	140

12. Présenter très brièvement la nature de la liaison à l'état solide dans les trois modèles (métallique, covalent et ionique).

13. Discuter de façon quantitative et argumentée du ou des modèles le(s) plus adapté(s) à la description de la structure de l'oxyde d'euporium (II).

2.A.2. Thermodynamique de la formation de EuO

Dans cette partie 2.A.2, les enthalpies et entropies standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont supposées indépendantes de la température.

En présence de dioxygène, l'euporium métallique peut s'oxyder en oxyde d'euporium (II) EuO ou en oxyde d'euporium (III) Eu₂O₃. Le tableau 4 fournit les enthalpies standard de formation ($\Delta_f H^\circ$) et entropies standard (S°) du dioxygène, de l'euporium, du titane et de leurs oxydes à 298 K.

Tableau 4 – *Enthalpies standard de formation ($\Delta_f H^\circ$) et entropies molaires standard (S°) à 298 K*

	Eu (s)	EuO (s)	Eu ₂ O ₃ (s)	O ₂ (g)	Ti (s)	TiO (s)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	- 603	- 1 651	0	0	- 520
$S^\circ / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	78	78	146	205	31	50

14. Écrire l'équation, notée (E1), de la réaction d'oxydation de Eu (s) en EuO (s) par le dioxygène gazeux, ajustée avec les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles. Même question pour l'équation, notée (E2), d'oxydation de EuO (s) en Eu₂O₃ (s).

15. En déduire que, à température donnée, il existe une gamme de pressions de dioxygène, entre deux valeurs extrêmes, au sein de laquelle l'oxyde d'euporium (II) est stable par rapport à Eu (s) et Eu₂O₃ (s).

16. Déterminer les deux valeurs extrêmes de pression de dioxygène entre lesquelles l'oxyde d'euporium (II) est stable, à 850 K.

17. En déduire si la formation d'un film d'oxyde d'euporium (II) par dépôt à partir d'euporium et de dioxygène gazeux à 850 K semble aisée.

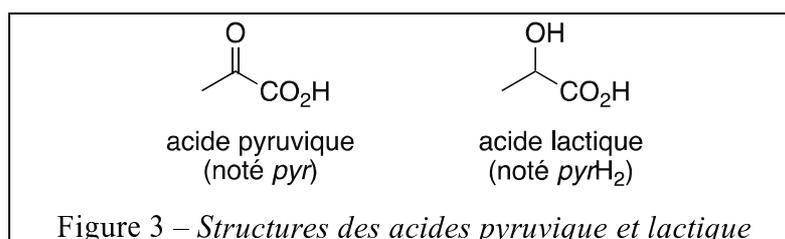
2.B. Cinétique de la réduction de l'acide pyruvique par l'ion Eu²⁺

Pour toute cette partie 2.B : le volume du réacteur est constant ; les vitesses dont il est question sont implicitement des vitesses volumiques ; toutes les expériences sont effectuées à 298 K.

Avec l'importance biologique de l'hydrogénation de céto-acides, des études du comportement de l'acide pyruvique en tant qu'oxydant ont été conduites. Ainsi sa réduction en acide lactique a-t-elle été étudiée, en utilisant divers ions métalliques à l'état d'oxydation +II.¹ Cette partie est consacrée à la cinétique de la réduction de l'acide pyruvique par l'ion Eu²⁺.

L'acide pyruvique (noté *pyr*, voir figure 3) peut être réduit en acide lactique (noté *pyr*H₂, voir figure 3) par l'ion Eu²⁺ en milieu aqueux acide. On donne les potentiels standard des couples d'oxydoréduction impliqués, à 298 K :

$$E^\circ (\text{Eu}^{3+} (\text{aq}) / \text{Eu}^{2+} (\text{aq})) = - 0,36 \text{ V} ; E^\circ (\text{pyr} (\text{aq}) / \text{pyrH}_2 (\text{aq})) = 0,27 \text{ V}$$



¹ Konstantatos, J. ; Vrachnou-Astra, E. ; Katsaros, N. ; Katakis, D. *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, p. 122.

Le déroulement de cette transformation est suivi en spectrophotométrie UV-visible par mesure de l'absorbance du milieu réactionnel à 402 nm, longueur d'onde à laquelle le seul réactif ou produit absorbant la lumière est l'ion Eu^{2+} , avec un coefficient d'absorption molaire $\epsilon = 24 \text{ L} \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Afin de déterminer les ordres par rapport aux différents réactifs, les auteurs de l'étude¹ font varier le réactif en défaut : Eu^{2+} ou *pyr* (l'ion H^+ est toujours en large excès).

18. Écrire l'équation de cette réaction (notée (E3)) entre l'ion Eu^{2+} et l'acide pyruvique (noté *pyr*) en milieu aqueux acide, avec un coefficient stœchiométrique +1 pour l'acide lactique (noté *pyrH*₂).

19. Calculer la constante thermodynamique d'équilibre K_3° de la réaction (E3) à 298 K.

20. Justifier qu'il est peu probable que la réaction d'équation (E3) procède en un seul acte élémentaire.

21. Définir les vitesses de consommation de l'ion Eu^{2+} et de formation de l'acide lactique *pyrH*₂.

22. Dans l'hypothèse où l'on peut définir une vitesse pour la réaction d'équation (E3), écrire la relation très simple entre les vitesses de consommation de l'ion Eu^{2+} et de formation de l'acide lactique.

23. En considérant les conditions de suivi expérimental de la transformation, montrer que la vitesse accessible à la mesure est la vitesse de consommation de Eu^{2+} .

Pour toute la suite de cette partie, cette vitesse de consommation de Eu^{2+} est notée v .

Cas où Eu^{2+} est en défaut

Lorsque Eu^{2+} est en défaut par rapport à l'acide pyruvique, les auteurs font les observations suivantes :

- en l'absence de Eu^{3+} dans le mélange réactionnel initial, la transformation est d'abord d'ordre 1, puis d'ordre 2 par rapport à Eu^{2+} , avec une phase intermédiaire sans ordre ;
- lorsque l'ion Eu^{3+} est introduit en concentration élevée par rapport à Eu^{2+} dans le mélange réactionnel initial, la transformation est constamment d'ordre 2 par rapport à Eu^{2+} .

Exemple de suivi

Le tableau 5 fournit l'évolution de la concentration en ion Eu^{2+} au cours du temps à partir des conditions initiales suivantes : $[\text{Eu}^{2+}]_0 = 5,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Eu}^{3+}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{pyr}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

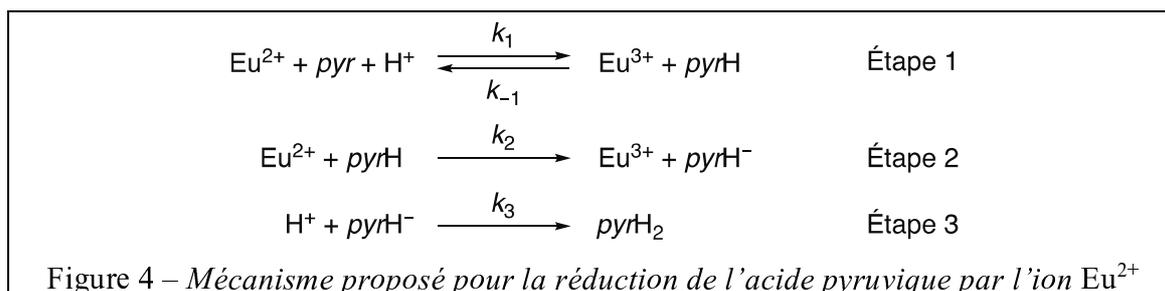
Tableau 5 – Concentration en ion Eu^{2+} en fonction de la date t , à partir des conditions initiales : $[\text{Eu}^{2+}]_0 = 5,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Eu}^{3+}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{pyr}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

t / s	0,050	0,100	0,150	0,200	0,300	0,400	0,500
$[\text{Eu}^{2+}] / 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	4,5	3,6	3,1	2,8	2,3	2,0	1,7

24. Discuter l'intérêt de ce choix de concentrations initiales.

25. Par une méthode de votre choix, vérifier que la transformation est bien d'ordre apparent 2 par rapport à Eu^{2+} et déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente k_{app} définie par $v = k_{app} \cdot [\text{Eu}^{2+}]^2$.

Les auteurs proposent le mécanisme présenté dans la figure 4.



26. En supposant uniquement que ce modèle mécanistique correspond bien au déroulement microscopique de la transformation, discuter s'il est *a priori* possible de définir une vitesse pour la réaction d'équation (E3).

Les auteurs supposent que la concentration en espèce pyrH est constante au cours de la transformation et que « l'étape 3 est rapide ».

27. Sachant que l'atome H fixé par l'acide pyruvique lors de l'étape 1 est lié à l'atome de carbone central, proposer un schéma de Lewis plausible pour l'entité neutre pyrH . En déduire un argument permettant de considérer qu'il est plausible que la concentration de pyrH soit constante au cours de la transformation.

28. Commenter l'expression « l'étape 3 est rapide » en analysant par rapport à quelle(s) étape(s) elle le serait. Proposer une formulation plus précise à destination d'étudiants.

29. Montrer que l'hypothèse de stationnarité de la concentration de pyrH conduit à la loi de vitesse (R1) :

$$v = 2 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot \frac{[\text{Eu}^{2+}]^2 \cdot [\text{pyr}] \cdot [\text{H}^+]}{k_{-1} \cdot [\text{Eu}^{3+}] + k_2 \cdot [\text{Eu}^{2+}]} \quad (\text{R1})$$

30. Interpréter les faits expérimentaux (ordre par rapport à Eu^{2+} variable au cours de la transformation et influence de la présence de Eu^{3+}) à partir de cette loi de vitesse. Identifier dans le mécanisme la cause de l'inhibition liée à la présence d'ion Eu^{3+} .

31. Déterminer la valeur du rapport $k_1 \cdot k_2 / k_{-1}$.

Cas où l'acide pyruvique est en défaut

Lorsque l'acide pyruvique est en défaut par rapport aux ions Eu^{2+} et H^+ et qu'il n'y a pas d'ion Eu^{3+} dans le mélange initial, les auteurs observent que, dans les premiers instants de la transformation, la loi de vitesse v (correspondant toujours à la consommation de Eu^{2+}) est de la forme $v = k'_{app} \cdot [\text{pyr}]$ et la constante de vitesse apparente k'_{app} est proportionnelle à $[\text{Eu}^{2+}]$ et à $[\text{H}^+]$.

32. Montrer que la loi de vitesse (R1) est cohérente avec ces observations et identifier l'étape cinétiquement déterminante au cours de ce premier régime.

Les auteurs mesurent $k'_{app} = 58 \text{ s}^{-1}$ avec les conditions initiales : $[\text{Eu}^{2+}]_0 = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Eu}^{3+}]_0 = 0$; $[\text{pyr}]_0 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

33. En déduire la valeur de k_1 puis du rapport k_2 / k_{-1} .

Partie 3 – Complexes de l'euporium (III)

Cette partie aborde la synthèse de complexes fluorescents de l'euporium pour des applications analytiques en milieu biologique et l'utilisation de complexes pour l'extraction liquide-liquide de l'euporium présent dans des mélanges avec d'autres terres rares.

3.A. Synthèse de complexes de l'euporium (III) à ligands organiques

La fluorescence est l'émission de lumière par un matériau suite à son absorption d'un rayonnement électromagnétique, lors du retour à l'état fondamental, avec un temps caractéristique de l'ordre de la nanoseconde. Cette partie 3.A présente des résultats de recherches² de détecteurs fluorescents pour des oxydants présents à faible concentration en milieu biologique, parmi lesquels le peroxyde d'hydrogène et les ions superoxyde et peroxydinitrite. Les détecteurs étudiés sont des complexes entre l'ion Eu^{3+} et des ligands fonctionnalisés par des groupes ayant des propriétés de fluorescence, préparés à partir de la coumarine 1 (figure 5).

On donne les $\text{p}K_a$ de couples acide-base, en solution aqueuse, à 298 K (*Ph* désigne le groupe phényle et *R* un groupe hydrocarboné quelconque) :

$$\text{p}K_a(\text{PhOH} / \text{PhO}^-) = 10,0$$

$$\text{p}K_a(\text{RCOOH} / \text{RCO}_2^-) \sim 4 \text{ à } 5$$

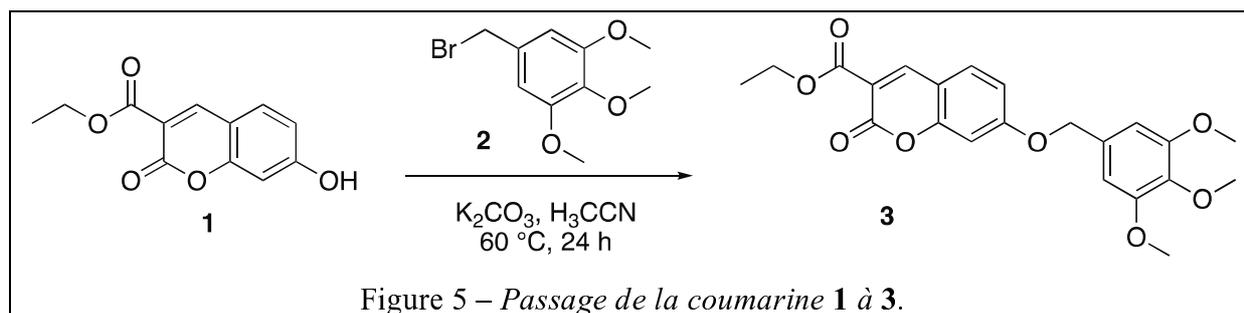
$$\text{p}K_a(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,4$$

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

$$\text{p}K_a(\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-) = 14,0$$

34. Représenter les schémas de Lewis du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), de l'ion superoxyde (O_2^-), de l'ion nitrate (NO_3^-) et de son isomère l'ion peroxydinitrite (ONOO^- , dans lequel les atomes sont alignés dans cet ordre).

La publication² indique que la coumarine 1 est placée dans les conditions indiquées dans la figure 5 pour conduire au produit 3.

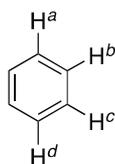


35. Identifier les rôles du réactif bromé 2, de « K_2CO_3 » et de « H_3CCN » dans cette transformation.

Le spectre de RMN du proton de la molécule 3 (CDCl_3 , 500 MHz) présente les signaux reproduits dans le tableau 6. On précise que, dans ce spectre, tous les noyaux d'atomes H liés à un atome de carbone tétragonal ont un déplacement chimique inférieur à ceux liés à un atome de carbone trigonal.

² Szijjarto, C. ; Pershagen, E. ; Ilchenko, N. O. ; Borbas, K. E. *Chemistry – A European Journal*, 2013, vol. 19, n° 9, p. 3099.

On indique les constantes de couplage entre noyaux d'atomes H liés à un cycle benzénique :



	H^a-H^b	H^a-H^c	H^a-H^d
J / Hz	6 – 9	1 – 3	0 – 1

Tableau 6 – Caractéristiques de chacun des dix signaux (référéncés de a à j) du spectre de RMN de **3**, enregistré dans CDCl_3 à 500 MHz : déplacement chimique (δ), intégration, multiplicité (s = singulet, d = doublet, dd = doublet de doublets, t = triplet, q = quadruplet), constante(s) de couplage éventuelle(s) (J).

Référence	δ / ppm	Intégration	Multiplicité	J / Hz
<i>a</i>	1,42	3 H	<i>t</i>	7,1
<i>b</i>	3,88	3 H	<i>s</i>	
<i>c</i>	3,90	6 H	<i>s</i>	
<i>d</i>	4,42	2 H	<i>q</i>	7,1
<i>e</i>	5,09	2 H	<i>s</i>	
<i>f</i>	6,67	2 H	<i>s</i>	
<i>g</i>	6,91	1 H	<i>d</i>	2,2
<i>h</i>	6,99	1 H	<i>dd</i>	2,2 ; 8,8
<i>i</i>	7,54	1 H	<i>d</i>	8,8
<i>j</i>	8,52	1 H	<i>s</i>	

36. Attribuer les signaux du spectre de RMN de **3** en reproduisant sur votre copie la structure de **3** et en indiquant, sans commentaires, la référence (*a* à *j*) du tableau 6 à côté de chaque groupe de protons concernés.

L'ester **3** est ensuite transformé en **4** selon le protocole suivant, traduit de la publication² :

Un échantillon de 177 mg de 3 est mis en suspension dans 5 mL de méthanol. Cette suspension est traitée par 1,7 mL d'une solution aqueuse de soude à $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: une solution limpide est alors obtenue. Après douze heures à température ambiante, le pH du mélange est porté à environ 3 par ajout d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et la solution obtenue est XXX trois fois par de l'acétate d'éthyle. La phase organique combinée est YYY à l'eau, puis séchée (MgSO_4), filtrée et évaporée pour fournir 137 mg de produit 4 pur selon des analyses par RMN et spectroscopie de masse, correspondant à la formule moléculaire $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_8$.

37. En expliquant le but des deux opérations correspondantes, choisir parmi les cinq mots suivants pour remplacer « XXX » et « YYY » dans le texte précédent : « dissoute », « distillée », « extraite », « lavée », « précipitée ».

38. Expliquer le rôle de l'ajout d'acide chlorhydrique et le choix du pH visé, environ 3 plutôt que 6 ou 1 par exemple.

39. Dessiner la structure du produit **4** ainsi préparé.

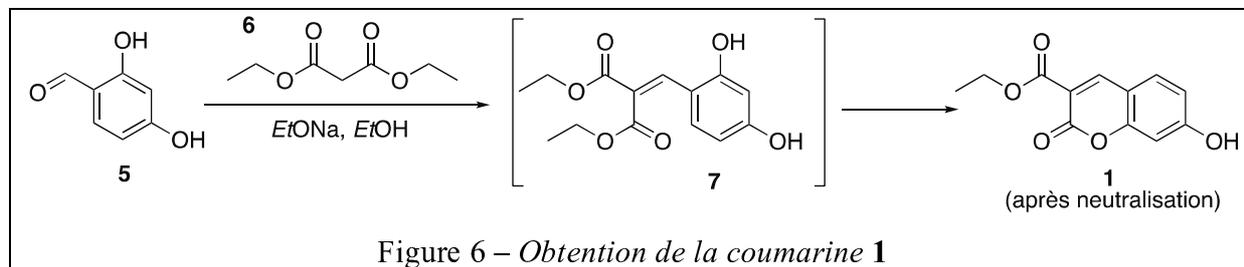
40. Déterminer le rendement de cette formation de **4**.

41. Proposer un mécanisme pour la réaction entre la soude et **3**, avant l'ajout d'acide chlorhydrique.

Les auteurs ont testé la possibilité de détection d'oxydants grâce au produit **4**. Ils fournissent les informations suivantes : l'absorbance à 337 nm d'une solution de **4** de concentration $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans le méthanol vaut 1,08, elle passe à 1,00 « en présence de peroxyde d'hydrogène » H_2O_2 et à 0,79 « en présence de superoxyde de potassium » KO_2 .

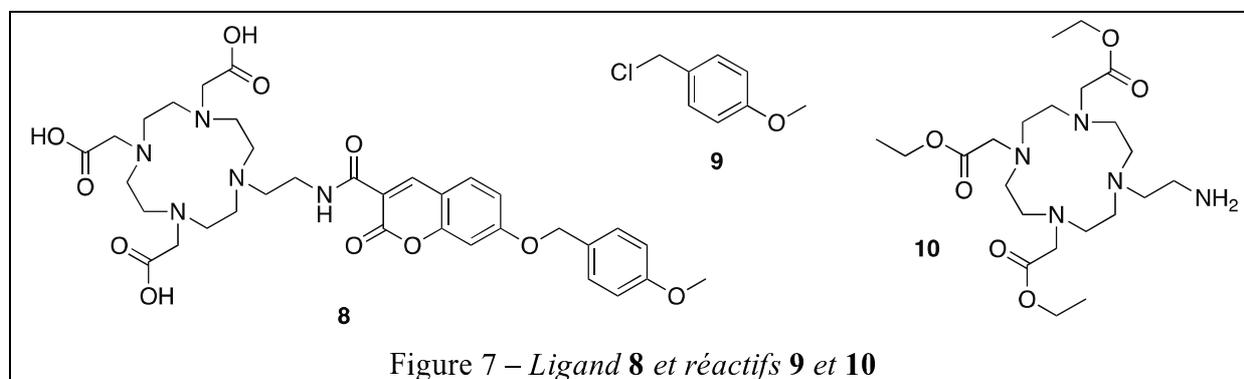
42. Identifier l'information manquante dans ces données pour que l'expérience soit reproductible. Indiquer si **4** peut constituer un réactif de détection spécifique de l'ion superoxyde.

La coumarine **1** peut aussi être préparée à partir de l'aldéhyde **5** et du malonate de diéthyle **6** en milieu basique, via le produit intermédiaire **7** qui n'est pas isolé, comme indiqué figure 6 :



43. Proposer un mécanisme pour cette transformation de **5** en **7** dans les conditions présentées figure 6.

La coumarine **1** peut ensuite être transformée en **8**, en utilisant **9** et **10** représentés figure 7 :



44. Proposer une synthèse multiétapes pour transformer **1** en **8**, utilisant notamment **9** et **10** au cours de certaines étapes : indiquer les réactifs et la transformation effectuée à chaque étape de cette synthèse. Les mécanismes ne sont pas demandés.

Le ligand **8** ($C_{34}H_{43}N_5O_{11}$) réagit avec le chlorure d'euprium (III) $EuCl_3$ dans le méthanol pour former le complexe **11** de formule moléculaire $C_{34}H_{40}EuN_5O_{11}$, où l'euprium est octacoordiné.

45. Écrire l'équation de la réaction mise en jeu lors de cette préparation de **11**.

46. Identifier les sites de coordination vraisemblables du ligand **8** sur l'ion euprium, en justifiant brièvement la réponse.

Les auteurs étudient l'influence de divers oxydants sur la fluorescence d'une solution aqueuse du complexe **11**. Ils constatent que l'ajout de peroxyde d'hydrogène ou de superoxyde de potassium ne modifie pas la fluorescence de la solution. En revanche, la présence de peroxyde de potassium diminue cette fluorescence : le tableau 7 donne les intensités d'émission de fluorescence d'une solution aqueuse du complexe **11** de concentration $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en fonction de la concentration en peroxyde de potassium.

Tableau 7 – Intensités d'émission de fluorescence I_F d'une solution aqueuse du complexe **11** à $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en fonction de la concentration C apportée en peroxyde de potassium.

$C / \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0	1	5	10	20	50	100
$I_F / \text{unité arbitraire}$	1240	1350	1180	1120	1030	830	720

Par ailleurs, cette diminution de fluorescence par le peroxy-nitrite de potassium se prolonge très au-delà du temps de demi-vie de l'ion peroxy-nitrite en solution aqueuse dans les conditions de l'expérience (pH = 7,5), qui est de l'ordre de la seconde.

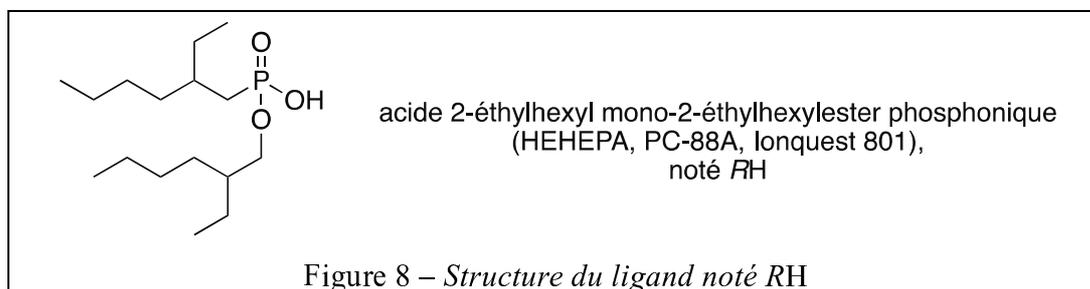
47. Conclure sur l'utilisation possible du complexe **11** dans le cadre de la détection d'oxydants en milieu biologique et proposer une hypothèse pour expliquer la diminution de fluorescence de **11** en présence de peroxy-nitrite de potassium.

3.B. Séparation des terres rares par extraction liquide-liquide à l'aide de complexes

La mise en œuvre des propriétés optiques des terres rares nécessite l'utilisation de matériaux de très haute pureté. Les minerais naturels contenant des mélanges de terres rares dont les propriétés sont très similaires, leur purification fait appel à des procédés complexes, utilisant fréquemment des étapes de séparation liquide-liquide où les différentes espèces présentes dans le mélange se séparent partiellement dans deux phases liquides non miscibles.

Une étude³ publiée en 2006 envisage la séparation des ions Eu^{3+} et Y^{3+} issus d'ampoules fluorescentes usagées en utilisant une extraction liquide-liquide. Ce procédé consiste à traiter une solution aqueuse de ces deux cations par un solvant organique contenant un ligand formant sélectivement des complexes solubles en phase organique avec ces cations : la phase organique est enrichie en cation formant le complexe le plus stable dans cette phase tandis que la phase aqueuse est enrichie en l'autre cation.

Dans le cas de cette étude, le ligand utilisé est l'acide 2-éthylhexyl mono-2-éthylhexylester phosphonique (parfois nommé HEHEPA, commercialisé sous les noms PC-88A et Ionquest 801), de structure donnée figure 8 et que l'on note ici RH.



Le solvant organique est commercialisé sous le nom Shellsol D70, c'est un mélange liquide d'alcane et de cycloalcane comprenant entre 11 et 14 atomes de carbone, de densité 0,792 à 298 K.

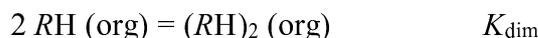
Dans toute cette partie 3.B, les expériences sont effectuées à 298 K ; les phases organique et aqueuse ont le même volume ; elles sont strictement non miscibles l'une à l'autre. Les espèces dissoutes en phase aqueuse sont caractérisées par la mention « (aq) » et celles dissoutes en phase organique par la mention « (org) », toutes les solutions sont idéales.

48. Justifier l'intérêt d'utiliser comme solvant un mélange d'hydrocarbures à longue chaîne carbonée plutôt que du pentane, de l'hexane ou du cyclohexane, solvants courants au laboratoire.

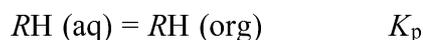
³ Fu N. ; Tanaka M., *Materials Transactions*, 2006, vol. 47, n° 1, p. 136.

La première partie de l'étude aborde la répartition des diverses formes de RH entre la phase organique et la phase aqueuse, régie par trois équilibres :

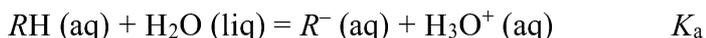
- Dimérisation de RH en phase organique, de constante K_{dim} :



- Partage de RH entre la phase aqueuse et la phase organique, de constante K_p :



- Dissociation de RH en phase aqueuse, de constante K_a :



Un échantillon de volume V_0 de solution de RH à concentration C_R dans le solvant organique est mis en contact d'une solution aqueuse de même volume V_0 d'acide nitrique (H^+ , NO_3^-) à concentration C_H . Après agitation, l'équilibre entre les diverses formes de RH est établi.

La concentration totale de RH (c'est-à-dire prenant en compte les espèces RH , $(RH)_2$ et R^-) à l'équilibre en phase organique est notée C_{org} , la concentration totale de RH à l'équilibre en phase aqueuse est notée C_{aq} .

49. Justifier la possibilité de « dimérisation » de RH en phase organique et proposer une structure schématique pour le dimère $(RH)_2$.

50. Exprimer C_{org} et C_{aq} en fonction des concentrations à l'équilibre $[RH (\text{org})]$, $[(RH)_2 (\text{org})]$, $[RH (\text{aq})]$ et $[R^- (\text{aq})]$.

51. En déduire que C_{aq} et $[RH (\text{aq})]$ obéissent à la relation (R2) (avec $C^\circ = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) :

$$C_{\text{aq}} = [RH (\text{aq})] \cdot \left(1 + K_a \cdot \frac{C^\circ}{[H_3O^+]} \right) \quad (\text{R2})$$

Le pK_a du couple RH / R^- en solution aqueuse vaut 3,3.

52. Les expériences d'extraction sont toujours réalisées à pH inférieur à 2 : en déduire une expression simplifiée de C_{aq} .

On définit le rapport de distribution du ligand RH , noté D_{RH} , comme le quotient de sa concentration totale à l'équilibre en phase organique par celle à l'équilibre en phase aqueuse : $D_{RH} = C_{\text{org}} / C_{\text{aq}}$.

53. Montrer que, dans le cadre de la simplification du modèle effectuée à la question **52**, D_{RH} s'exprime par la relation (R3) :

$$D_{RH} = K_p + 2 \cdot K_{\text{dim}} \cdot K_p^2 \cdot \frac{C_{\text{aq}}}{C^\circ} \quad (\text{R3})$$

En faisant varier la concentration initiale C_R du ligand en phase organique, les auteurs ont mesuré D_{RH} pour différentes concentrations C_{aq} à l'équilibre en phase aqueuse. Ils observent la relation affine (R4), où $A = 1,4 \times 10^9$ et $B = 178$:

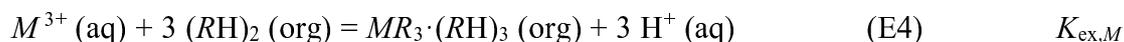
$$D_{RH} = A \cdot \frac{C_{\text{aq}}}{C^\circ} + B \quad (\text{R4})$$

54. Déterminer les valeurs numériques des constantes K_p et K_{dim} .

Les auteurs en déduisent que RH est intégralement sous forme de dimère $(RH)_2$ en phase organique et que la concentration en RH en phase aqueuse est négligeable devant celle de $(RH)_2$ en phase organique.

55. Justifier ces approximations et en déduire les expressions très simples de C_{org} et $[(\text{RH})_2(\text{org})]$ en fonction de C_R dans le cadre de ces approximations.

L'extraction de cations métalliques notés de façon générique M^{3+} se produit selon la réaction d'équation (E4), de constante thermodynamique d'équilibre $K_{\text{ex},M}$:



$\text{MR}_3 \cdot (\text{RH})_3$ est le complexe formé par le cation M^{3+} avec le ligand, il est soluble uniquement en phase organique. En revanche, M^{3+} n'est soluble qu'en phase aqueuse.

On appelle D_M le rapport de distribution du cation métallique, défini par le rapport de la concentration de M sous sa forme soluble en phase organique par la concentration de M sous sa forme soluble en phase aqueuse.

Les auteurs mettent ainsi en contact un échantillon de volume V_0 d'une solution aqueuse de concentration C_H en acide nitrique (H^+ , NO_3^-) et C_Y en nitrate d'yttrium (Y^{3+} , 3NO_3^-) ou C_{Eu} en nitrate d'euporium (Eu^{3+} , 3NO_3^-) avec un échantillon de même volume V_0 d'une solution de RH à concentration C_R dans le solvant organique.

56. Pour favoriser le passage d'un cation M^{3+} de la phase aqueuse vers la phase organique, prévoir s'il faut une concentration C_R du ligand en phase organique élevée ou faible et s'il faut un pH de la phase aqueuse élevé ou faible. Justifier qualitativement les réponses.

57. Montrer que $\log D_M$ peut s'exprimer par la relation (R5) :

$$\log D_M = \log K_{\text{ex},M} + 3 \cdot \text{pH} + 3 \cdot \log \left(\frac{[(\text{RH})_2(\text{org})]}{C^\circ} \right) \quad (\text{R5})$$

Les auteurs ont tracé le nuage de points expérimentaux représentant $\log D_M - 3 \cdot \text{pH}$ en fonction de $\log ([(\text{RH})_2(\text{org})]/C^\circ)$ pour $M = \text{Y}$ et $M = \text{Eu}$, pour différentes concentrations C_H et C_R . Le résultat est fourni figure 9 :

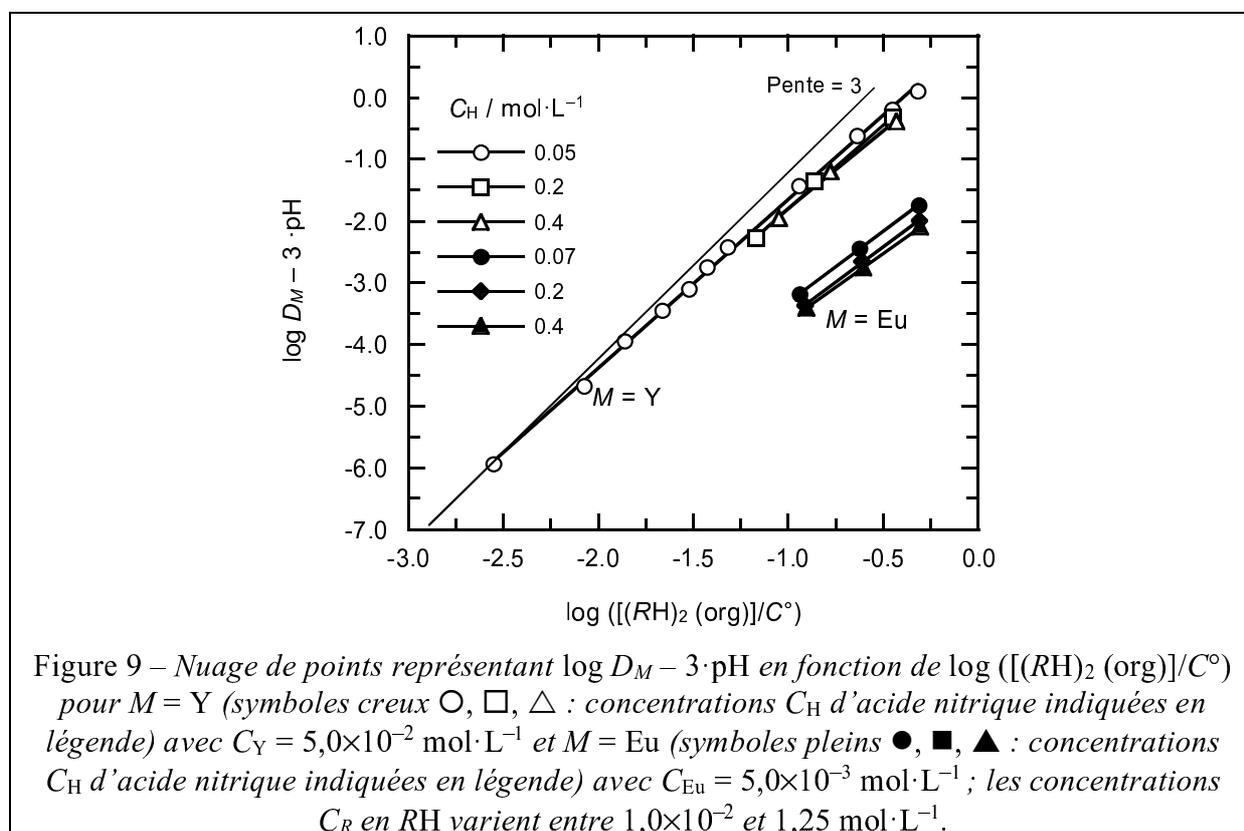


Figure 9 – Nuage de points représentant $\log D_M - 3 \cdot \text{pH}$ en fonction de $\log ([(\text{RH})_2(\text{org})]/C^\circ)$ pour $M = \text{Y}$ (symboles creux ○, □, △ : concentrations C_H d'acide nitrique indiquées en légende) avec $C_Y = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $M = \text{Eu}$ (symboles pleins ●, ■, ▲ : concentrations C_H d'acide nitrique indiquées en légende) avec $C_{\text{Eu}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; les concentrations C_R en RH varient entre $1,0 \times 10^{-2}$ et $1,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

58. Commenter l'adéquation du modèle aux résultats expérimentaux. Identifier lequel des deux métaux est le mieux extrait par le ligand RH vers la phase organique.

59. Estimer approximativement les constantes d'extraction pour l'yttrium ($K_{ex,Y}$) et l'euporium ($K_{ex,Eu}$) en explicitant la méthode employée.

Les auteurs utilisent une solution aqueuse contenant du nitrate d'yttrium à concentration $C_Y = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et du nitrate d'euporium à concentration $C_{Eu} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour modéliser une solution obtenue lors du recyclage d'ampoules fluorescentes.

En adaptant les concentrations C_R et C_H , ils peuvent obtenir deux conditions expérimentales notées A et B pour moduler les rapports de distribution de Y et Eu.

- Conditions expérimentales A : rapport de distribution de l'yttrium $D_Y = 1,0 \times 10^2$, rapport de distribution de l'euporium $D_{Eu} = 1,0$.
- Conditions expérimentales B : rapport de distribution de l'yttrium $D_Y = 1,0$, rapport de distribution de l'euporium $D_{Eu} = 1,0 \times 10^{-2}$.

60. En déterminant les concentrations des espèces contenant de l'yttrium et de l'euporium dans chaque phase, choisir entre ces deux conditions expérimentales A et B pour obtenir l'objectif 1 d'une part, l'objectif 2 d'autre part.

- Objectif 1 : une phase contenant de l'euporium très majoritaire sur l'yttrium.
- Objectif 2 : une phase contenant de l'yttrium quasiment exempt d'euporium.

Annexe – Tableau périodique des éléments (version publiée par l’IUPAC en décembre 2018)

IUPAC Periodic Table of the Elements

1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18	
1		2		3																																																																																																																																																							