

SESSION 2011

AGRÉGATION
CONCOURS EXTERNE

Section : SCIENCES PHYSIQUES
Option B : 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 : *Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.*

Tournez la page S.V.P.

Autour de la physicochimie du vanadium et de ses composés au degré d'oxydation + V

Le sujet se compose de plusieurs parties indépendantes et au sein desquelles de nombreuses questions ou sous-parties sont elles-mêmes indépendantes des autres.

Données et notations générales :

- numéros atomiques : P ($Z = 15$), V ($Z = 23$)
- masse molaire du vanadium : $50,9 \text{ g.mol}^{-1}$
- δ_v déplacement chimique du ^{51}V , exprimé en ppm.
- N_A la constante d'Avogadro, $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- F la constante de Faraday, $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$;
- R la constante des gaz parfaits, $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;
- k_B la constante de Boltzmann, $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$;
- e la charge élémentaire, $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$;
- P° la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$;
- LiClO_4 est un sel totalement dissocié en solution aqueuse
- Vanadium métal : Structure CI (cubique centrée) ; densité 5,96

Données thermodynamiques à 298 K :

- Potentiels standard (notés E°) :
 $E^\circ(\text{V}^{2+}(\text{aq})/\text{V}(\text{s})) = -1,175 \text{ V}$ $E^\circ(\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})/\text{VO}^{2+}(\text{aq})) = 0,957 \text{ V}$
 $E^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})) = 1,358 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Br}_2(\text{l})/\text{Br}^-(\text{aq})) = 1,066 \text{ V}$
 $E^\circ(\text{Br}_2(\text{aq})/\text{Br}^-(\text{aq})) = 1,087 \text{ V}$
- Potentiels standard apparent à pH = 7,0 (notés $E^{\circ'}$) :
Vanadate/vanadyl : 0,58 V
Hémoglobine/méthémoglobine : 0,15 V
Cystéine/cystine : - 0,14 V
 $\text{NAD}^+/\text{NADH}, \text{H}^+$: - 0,32 V
- Enthalpies standard de formation (kJ.mol^{-1}) :
 $\text{SO}_2(\text{g})$: -296,83 $\text{SO}_3(\text{g})$: - 395,72 $\text{CaO}(\text{cr})$: - 635,09
 $\text{V}_2\text{O}_5(\text{cr})$: - 1551,06 $\text{V}_2\text{O}_3(\text{cr})$: - 1218,8
- Entropies molaires standard ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) :
 $\text{O}_2(\text{g})$: 205 $\text{V}(\text{cr})$: 28,9 $\text{V}_2\text{O}_5(\text{cr})$: 131

Données concernant V_2O_5 :

- le nom IUPAC du composé de formule V_2O_5 est pentaoxyde de divanadium mais on peut également utiliser les noms d'usage : pentaoxyde de vanadium, anhydride vanadique, anhydride de vanadium ou pentaoxyde de divanadium.
- c'est un solide jaune-orange de température de fusion : 690°C , température d'ébullition (décomposition) : 1750°C
- solubilité dans l'eau : 0,8 g/100 mL à 20°C

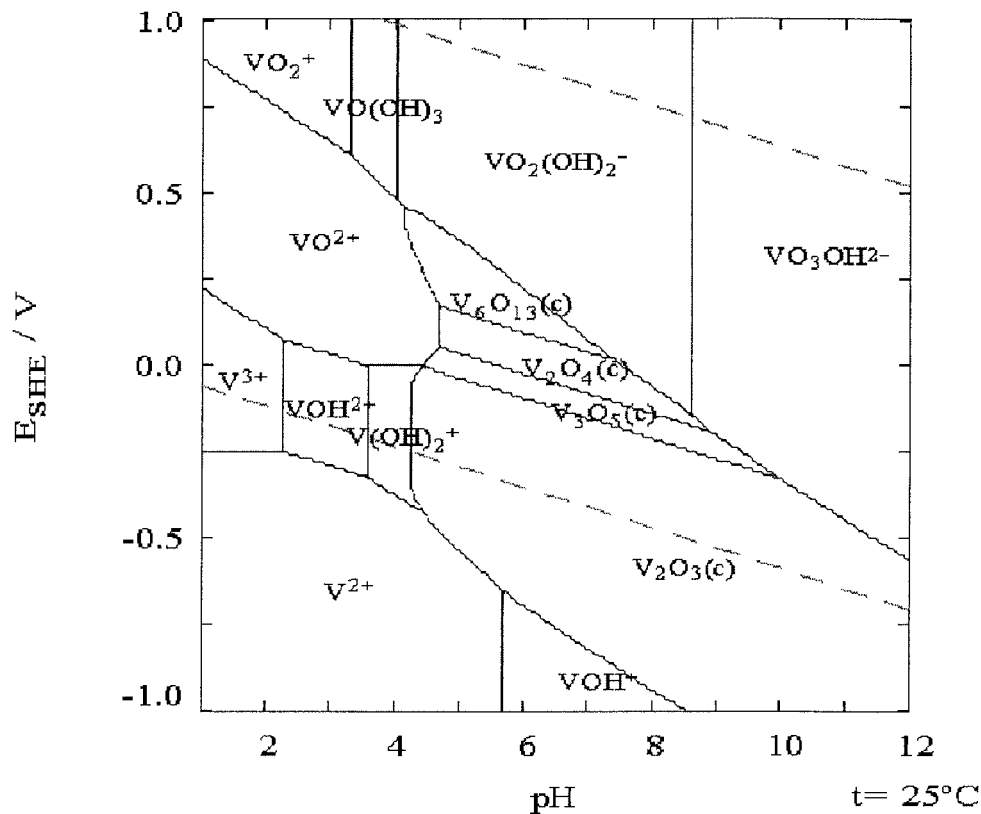
Partie A : Le vanadium : quelques aspects généraux.

A.I. L'élément vanadium,

- A.I.1 Quelle est l'étymologie du mot vanadium ?
- A.I.2 Citer quelques usages importants de l'élément vanadium.
- A.I.3 D'après les données fournies, quelle valeur peut-on attendre pour le rayon métallique du vanadium ? Quelle technique expérimentale permet de le vérifier ?
- A.I.4 Configuration électronique.
- Rappeler la configuration électronique de l'atome de vanadium.
 - Quels sont les degrés d'oxydation stables attendus pour le vanadium ? On proposera une justification générale et courte.
 - Indiquer à l'aide des règles de Hund que l'on rappellera, le terme spectroscopique fondamental de l'atome de vanadium.
 - Préciser si ce terme est susceptible de donner lieu à un couplage spin-orbite. Dans l'affirmative, indiquer quels sont les termes de structure fine qu'il peut générer dans le cadre du couplage L-S (autrement appelé "couplage Russell-Saunders").
- A.I.5 Proposer une explication au fait que le complexe hexacarbonylvanadium se réduit facilement. Quel est l'ion obtenu ?

On fournit ci-après le diagramme potentiel-pH de l'élément vanadium, tel qu'il a été publié originellement, la notation « M » désignant ici « mol.L⁻¹ » :

$$[V^{2+}]_{TOT} = 10.00 \mu M$$



- A.I.6 Quel autre nom donne-t-on aux diagrammes potentiel-pH ?
- A.I.7 Que signifie le sigle « SHE » ?

A.I.8 Au regard de ce diagramme, le vanadium est-il un métal plutôt réducteur ou plutôt noble ? Parmi les espèces considérées dans ce diagramme, quelles sont celles qui sont stables en solution aqueuse ? Que se passe-t-il si on considère une solution aqueuse « aérée » ?

A.I.9 Parmi les espèces considérées dans ce diagramme, quelles sont celles qui sont susceptibles de se dismuter ? Indiquer pour chacune d'entre elles et selon le pH de la solution les composés obtenus.

A.I.10 Pourquoi V_2O_5 n'est-il pas présent sur ce diagramme ?

A.II. Quelques aspects métallurgiques : obtention du métal pur vanadium

A.II.1 Dans la nature, on ne trouve pas le vanadium à l'état pur mais associé à d'autres éléments sous forme de minerais. Justifier qualitativement.

A.II.2 On peut obtenir le vanadium pur, métal mou de couleur gris argenté, en chauffant V_2O_5 avec du carbone et du dichlore pour produire le chlorure de vanadium (III). On procède ensuite à la réduction du chlorure de vanadium (III) par le magnésium dans une atmosphère d'argon ;

a. Proposer une équation-bilan pour chacune de ces deux étapes.

b. Pourquoi faut-il une atmosphère d'argon dans la deuxième étape ?

A.II.3 Une autre méthode consiste à réduire V_2O_5 par le calcium. Quel nom général donne-t-on à la réduction d'un oxyde métallique par le calcium métal ?

A.II.4 Justifier la faisabilité de cette réaction.

A.II.5 Sur les surfaces de métal vanadium en contact avec l'air, il se forme une couche d'oxyde ; quel nom donne-t-on à ce phénomène général ? Justifier la formation de cette couche d'oxyde en évaluant l'ordre de grandeur dans les conditions usuelles d'une grandeur caractéristique associée à ce phénomène.

A.III. Le ferrovanadium

Le ferrovanadium est un mélange de V(85%), Fe(3%) et C(12%) en masses obtenu en réduisant V_2O_5 par Al en présence de Fe. Ce ferrovanadium est ajouté au fer pour faire un ferro-alliage de vanadium. Cet alliage présente une dureté importante et une bonne résistance à la traction.

A.III.1 Nommer une échelle permettant de comparer les duretés de différents matériaux. Présenter en une phrase le principe de classification.

A.III.2 Quelle grandeur quantifie la résistance à la traction ? Définir précisément cette grandeur.

A.IV. Supraconducteurs à base de vanadium.

V_3Si , V_3Ga et V_3Ge , sont des supraconducteurs à température critique élevée. Définir les termes *supraconducteur* et *température critique*.

A.V. Préparation de V_2O_5

Il existe plusieurs façons d'obtenir V_2O_5 .

A.V.1 On peut chauffer du vanadium métal en présence d'un excès de dioxygène mais cette méthode présente un inconvénient majeur. Lequel ?

A.V.2 Au laboratoire, on peut décomposer du vanadate d'ammonium (de formule NH_4VO_3) vers $200^\circ C$. Proposer une équation-bilan traduisant cette obtention.

Partie B : V₂O₅ catalyseur d'oxydations

B.I. Généralités sur la synthèse de l'acide sulfurique

B.I.1 Citer quelques utilisations importantes de l'acide sulfurique.

B.I.2 Quelques aspects historiques :

Au moyen âge, on fabriquait déjà l'acide sulfurique par chauffage intense du sulfate de fer(II) et absorption dans l'eau des gaz dégagés.

- Quel nom médiéval correspond à l'acide sulfurique ?
- Proposer une équation-bilan à cette réaction sachant que l'oxyde de fer(III) est également obtenu.
- Justifier la faisabilité thermodynamique d'une telle réaction.

Données thermodynamiques à 298 K :

Composé	FeSO _{4(s)}	Fe ₂ O _{3(s)}	SO _{2(g)}	SO _{3(g)}
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	- 928,4	- 1118,4	- 296,83	- 395,72
S° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	107,5	146,4	248,2	256,8

À partir du XII^{ème} siècle, on fabrique des solutions aqueuses diluées d'acide sulfurique par chauffage d'un mélange de soufre et de salpêtre (nitrate de potassium) sous une cloche de verre renversée sur une cuve à eau. Plus tard, le procédé sera amélioré en remplaçant les cloches de verre par des *chambres de plomb*.

- Proposer une équation-bilan à cette réaction.

B.I.3 Quel nom usuel donne-t-on à cette synthèse selon la voie d'obtention actuelle ?

B.I.4 Dans une étape préalable, on brûle du soufre ou un composé contenant du soufre.

- Proposer une équation-bilan simple associée à cette étape préalable.
- Quel peut-être l'avantage de cette étape (outre le fait d'obtenir le réactif de l'étape suivante) ?

B.I.5 On s'intéresse d'abord aux aspects thermodynamiques de l'oxydation catalytique à proprement parler. On cherche à optimiser cette réaction.

- Écrire l'équation-bilan de cette réaction (on prendra les coefficients tous entiers et les plus petits possibles).
- Nommer et énoncer le principe général qui regroupe les lois dites de « déplacement ou de rupture de l'équilibre chimique ». On datera son énoncé originel (à plus ou moins 15 ans près).
- Montrer qu'il est possible de « jouer » de façon indépendante sur les trois facteurs d'équilibre suivants : P , T et proportion des deux réactifs avant le passage sur le catalyseur.

Dans toute la suite, on étudiera l'influence d'un seul paramètre à la fois (i.e. en supposant les deux autres fixés)

- d. Discuter de l'influence thermodynamique des paramètres physiques P et T sur cette réaction.
- e. Composition du mélange initial :
 - i. Rappeler la définition générale du taux d'avancement d'une réaction.
 - ii. Indiquer quelle proportion des deux réactifs utiliser pour, à P , T et quantité totale de gaz initialement introduite fixées, maximiser la quantité de produit formée. On démontrera le résultat.
 - iii. Quel est l'effet de l'ajout d'un gaz inactif (toujours à P et T fixées) sur la synthèse ?
 - iv. Industriellement, on utilise de l'air déshydraté et on introduit un mélange contenant 5 fois plus d'air que de SO_2 . Commenter.
 - v. Compte-tenu de la question précédente, quelle définition du taux de conversion peut-on adopter dans la suite ?

B.I.6 À présent, on s'intéresse également aux aspects cinétiques de cette oxydation catalytique.

- a. Discuter de l'influence cinétique des paramètres physiques P et T sur cette réaction. Confronter aux résultats du 5 et conclure.
- b. Industriellement, on travaille à une pression de l'ordre de 1 ou 2 bar. Commenter.
- c. On fournit ci-après les taux de conversion obtenus en fonction de la température pour différents débits gazeux : d_1 , d_2 et d_3 , l'un d'eux correspondant à un débit infiniment faible. On précise qu'on opère toujours dans le même réacteur.

T (°C)	300	400	500	600	700	800	900	1000
Taux (d_1)	29	48	63	57	36	14	5	< 1
Taux (d_2)	79	87	84	69	40	22	7	< 1
Taux (d_3)	99	98	89	75	50	25	9	< 1

- i. Justifier qualitativement le sens de variation des courbes d_1 et d_2 en fonction de T .
- ii. Classer les 3 débits par valeur croissante.
- iii. Comment peut-on appeler la courbe d_3 en fonction de T ? Justifier son sens de variation.
- iv. Comment expliquer le choix d'une température comprise entre 450 et 550 °C comme étant la température optimale d'un point de vue industriel ?

B.I.7 Dans les 2 dernières étapes, on convertit SO_3 en oléum puis en acide sulfurique.

- a. Que désigne-t-on sous l'appellation *oléum* ?
- b. Pourquoi ne transforme-t-on pas directement SO_3 en acide sulfurique ?

B.II. Catalyseur industriel

Dans son utilisation industrielle, V_2O_5 n'est pas utilisé pur mais mélangé à un thiosulfate alcalin et à des sulfates alcalins. Ce mélange est liquide à la température de fonctionnement du procédé.

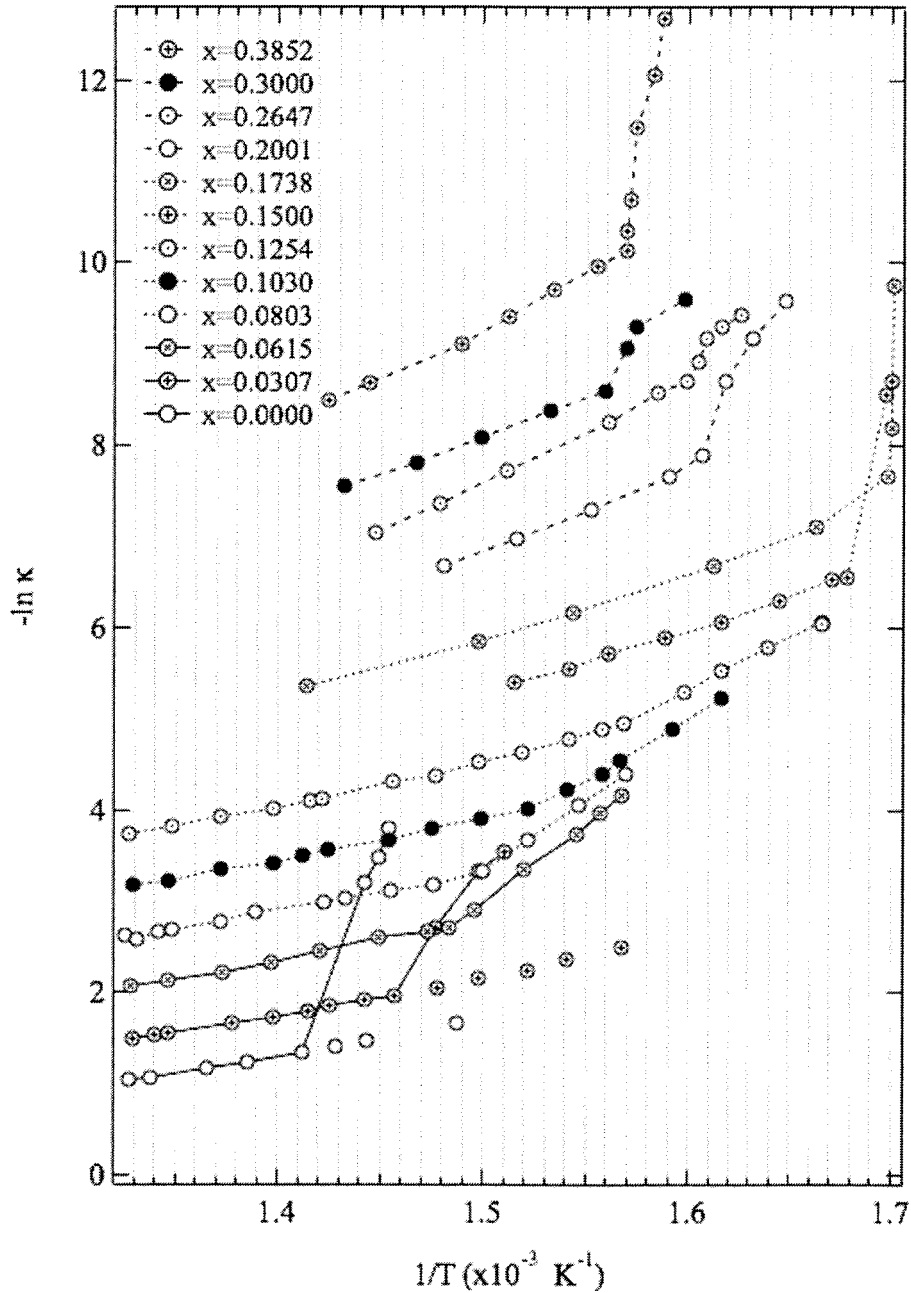
1. Construction du diagramme de phase du système V_2O_5 - $K_2S_2O_7$

- B.II.1.a Comment peut-on construire expérimentalement un diagramme de phase liquide-solide ?
- B.II.1.b Définir les termes *eutectique* et *composé défini*.
- B.II.1.c Folkmann et coll. ont choisi de construire le diagramme de phase à partir de mesures de conductivité électrique. La conductivité κ est représentée sur le graphe ci-après pour différentes compositions du mélange. Dans un souci de clarté, les courbes sont décalées les unes par rapport aux autres d'un facteur arbitraire pour les ordonnées.
- B.II.1.d Expliquer succinctement le principe d'une mesure de conductivité électrique.
- B.II.1.e À partir du tracé choisi par les auteurs de cette étude $-\ln \kappa = f(1/T)$, déterminer la dépendance attendue de la conductivité en fonction de la température. Commenter.
- B.II.1.f Que penser des pentes de part et d'autre du point de fusion ?
- B.II.1.g Dans certaines conditions, la rupture de pente n'est pas observée et l'on obtient alors des points dans le prolongement des précédents comme représenté pour les courbes de composition $x = 0,0000$ et $x = 0,0307$.
À quoi correspond ce phénomène ? Comment l'éviter ?
- B.II.1.h La RMN du ^{39}K a par ailleurs permis de déterminer les points suivants du diagramme.

$x(V_2O_5)$	0,25	0,33	0,38	0,41	0,44	0,50
T (K)	624	668	647	659	682	696

Expliquer comment la RMN permet de déterminer un changement de phase liquide-solide.

- B.II.1.i Sachant que le diagramme présente un eutectique pour $x(V_2O_5) = 0,27$ pour une température de 621 K, représenter l'allure du diagramme de phase à partir des données à votre disposition.
- B.II.1.j Donner les compositions et températures des eutectiques
- B.II.1.k Donner les compositions, températures de fusion et formules pour les composés définis.
- B.II.1.l Donner la plage de température minimale de fonctionnement pour le procédé sachant que la teneur en V_2O_5 varie entre 0,20 et 0,33.



2. Étude du milieu catalytique par cryométrie

Une étude plus précise de la composition du mélange peut être effectuée à l'aide de la mesure de l'abaissement de point de fusion ou cryométrie.

B.II.2.a Montrer que l'ajout d'un constituant dans la phase liquide mais insoluble dans la phase solide abaisse la température de fusion.

Pour des solutions diluées, on observe que l'abaissement de température ΔT est proportionnel à la molalité de soluté introduit.

$$\Delta T = K_c m$$

où K_c est appelée constante cryoscopique et ne dépend que du solvant.

B.II.2.b Comment appelle-t-on le type de propriétés qui ne dépendent que de la nature du solvant ? Citer d'autres exemples.

- B.II.2.c En partant de l'expression du potentiel chimique du solvant, déterminer l'expression de la constante cryoscopique.
- B.II.2.d Comment se transforme l'expression précédente si le composé introduit se dissocie en solution ?
- B.II.2.e Des expériences menées par Hansen et coll. ont conduit aux résultats suivants dans le milieu $K_2S_2O_7$ avec m la molalité des solutés en mol/kg. On donne $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(K_2S_2O_7)=19,931$ kJ/mol et $M(K_2S_2O_7)=254,33$ g/mol

mK_2SO_4	0	0,0150	0,0299	0,0391	0,0391	0,0391	0,0391
mV_2O_5	0	0	0	0	0,0147	0,0292	0,0377
T_f (°C)	418,52	417,76	417,00	416,54	415,13	413,59	412,74

mK_2SO_4	0	0,1027	0,1027	0,1027	0,1027	0,1027
mV_2O_5	0	0	0,0150	0,0286	0,0373	0,0734
T_f (°C)	418,64	413,59	412,74	411,72	411,05	407,87

- Commenter les résultats pour l'introduction de K_2SO_4
- Même question pour V_2O_5 , on distinguera les cas de faible et forte concentrations en sulfate.

B.III. Un exemple d'utilisation de V_2O_5 comme catalyseur en chimie organique

L'utilisation la plus importante de V_2O_5 en tant que catalyseur est la production d'acide sulfurique mais on peut également l'utiliser pour oxyder des aldéhydes en esters méthyliques : le solvant est le méthanol et le réactif l'eau oxygénée. On donne dans le tableau ci-après quelques exemples :

réactif	Temps de réaction	rendement
paranitrobenzaldéhyde	30 min (reflux)	96 %
cinnamaldéhyde	2 H (reflux)	95%
furfural	2 H	> 99%

- B.III.1 Donner la formule semi-développée des produits obtenus dans le cas des 3 exemples.
- B.III.2 Justifier la qualification d'oxydation pour une telle réaction. Proposer une équation-bilan simple pour cette réaction (on considérera un des exemples au choix ou on notera l'aldéhyde R-CHO).
- B.III.3 Le mécanisme proposé fait intervenir l'intermédiaire $O=V(OH)_2(OOH)$, noté I et issu de la réaction entre V_2O_5 et H_2O_2 (un dégagement de dioxygène est observé), sur l'hémiacétal formé à partir de l'aldéhyde.
- Montrer que la formation de I par réaction entre V_2O_5 et H_2O_2 rend bien compte de l'observation expérimentale.
 - Proposer un mécanisme (faisant intervenir entre autres une étape électrocyclique) expliquant l'obtention de l'ester et la formation de $O=V(OH)=O$.
 - En quoi l'observation de la présence de $O=V(OH)=O$ permet-elle de dire que le vanadium(V) joue le rôle de catalyseur de cette réaction ?
- B.III.4 Quels sont les principaux avantages de cette réaction ?

Partie C : Les espèces du vanadium au degré d'oxydation +V en solution aqueuse.

On rencontre de nombreuses formes du vanadium(V) en solution aqueuse. On se propose d'étudier les équilibres entre ces différentes formes au moyen de courbes de titrage de solutions de vanadate et de la RMN du ^{51}V .

C.I. Approche quantique de la RMN

Traditionnellement les principales méthodes d'études d'espèces métalliques en solution sont la spectrométrie UV/visible et l'électrochimie. Malheureusement, ces données seules donnent assez peu d'information pour les espèces du vanadium. Les avancées techniques récentes de la RMN en ont fait une méthode de choix pour aborder ces questions.

C.I.1 Que signifie l'acronyme RMN ?

C.I.2 Dater à 15 ans près l'invention de cette technique.

Cette partie se propose après avoir revu quelques éléments théoriques concernant cette technique de montrer comment elle a aidé à mieux comprendre la répartition des différentes espèces (ou spéciation) du vanadium (V) en solution.

La RMN consiste à manipuler et étudier les spins nucléaires de certains isotopes. Les opérateurs de spins nucléaires possèdent les mêmes propriétés que les opérateurs de spins électroniques. L'opérateur de spin \hat{I} possède les mêmes propriétés que l'opérateur moment cinétique L . Soit $|m_I\rangle$ une fonction propre des opérateurs de spin, on a donc :

$$\hat{I}_z|m_I\rangle = m_I|m_I\rangle \text{ et } \hat{I}^2|m_I\rangle = I(I+1)|m_I\rangle$$

I le spin total est un entier ou demi-entier et m_I varie par pas de une unité entre $+I$ et $-I$.

C.I.3 On considère les noyaux ^1H , ^2H , ^{51}V , dont les propriétés sont regroupées dans le tableau suivant. Donner les valeurs propres pour les opérateurs \hat{I}_z et \hat{I}^2 correspondant à ces trois noyaux.

Noyau	Spin nucléaire I	Abondance (%)	γ (10^7 rad / T s)
^1H	1/2	99,98	26,75
^2H	1	0,015	4,11
^{51}V	7/2	99,75	7,05

Comme pour les électrons, on associe au spin nucléaire I le moment magnétique μ suivant :

$$\mu = \frac{\gamma \hbar}{2\pi} I$$

avec $h = 6,626 \times 10^{-34}$ J.s. En présence d'un champ magnétique B_0 orienté conventionnellement selon l'axe z , l'énergie associée est $E = -\mu_z B_0$.

C.I.4 Comment se nomment les facteurs γ et h ?

C.I.5 Comment s'exprime le hamiltonien correspondant à cette énergie en fonction de l'opérateur \hat{I} .

Une conséquence importante de la présence de ce champ est la levée de dégénérescence pour les différentes valeurs de m_I de la projection selon l'axe z de l'opérateur \hat{I} .

C.I.6 Comment se nomme cet effet ? Quel est l'équivalent pour le moment cinétique orbitaire ?

On considère maintenant les transitions entre deux niveaux d'énergie consécutifs ainsi obtenus. Soit ν_0 la fréquence du rayonnement nécessaire pour réaliser cette transition. L'un des derniers appareils mis en service annonce une fréquence de résonance pour ^1H de 1000 MHz.

C.I.7 Calculer le champ magnétique en tesla nécessaire pour obtenir cette fréquence de résonance. De quelle gamme de longueur d'onde s'agit-il ?

C.I.8 Pour un spectromètre annoncé à 500 MHz pour ^1H , calculer la fréquence de résonance pour les noyaux ^2H et ^{51}V .

C.I.9 Quelle serait l'allure du spectre observé si on ne considère que cet effet, tout autre couplage étant négligé ?

La RMN est utilisée en routine pour faire de l'analyse fonctionnelle, ce qui repose sur le fait que différentes fonctions chimiques vont présenter différentes fréquences de résonance.

C.I.10 Expliquer cette propriété en introduisant les concepts d'*écranage* et de *déplacement chimique*.

Nous allons dans ce qui suit nous intéresser à la structure fine des raies en considérant les différents types de couplages à l'aide d'une description quantique des phénomènes.

C.I.11 Comme les fonctions propres de \hat{I}^2 et \hat{I}_z ne sont pas les fonctions propres de \hat{I}_x et \hat{I}_y , l'étude quantique plus détaillée est facilitée par l'introduction de commutateurs définis comme :

$$[A,B] = AB - BA$$

où A et B sont deux opérateurs.

On peut montrer que $[\hat{I}_x, \hat{I}_y] = i\hat{I}_z$ $[\hat{I}_y, \hat{I}_z] = i\hat{I}_x$ $[\hat{I}_z, \hat{I}_x] = i\hat{I}_y$ puis en utilisant les relations précédentes que \hat{I}_x , \hat{I}_y et \hat{I}_z commutent avec \hat{I}^2 .

On définit les opérateurs suivants : $\hat{I}_{\pm} = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$

a. Calculer le commutateur $[\hat{I}_{\pm}, \hat{I}_z]$

Soit $|m_I\rangle$ une fonction propre des opérateurs de spin \hat{I}^2 et \hat{I}_z , telle que précédemment définie.

b. Montrer que $\hat{I}_{\pm}|m_I\rangle$ est aussi une fonction propre de \hat{I}_z .

c. En déduire que le rôle des opérateurs \hat{I}_{\pm} est de réaliser les transitions entre les différents niveaux.

Plus généralement on peut montrer $\hat{I}_{\pm}|m_I\rangle = \sqrt{I(I+1) - m_I(m_I \pm 1)}|m_I \pm 1\rangle$

Effet d'un champ B_1

Au champ statique B_0 on superpose un champ oscillant B_1 de composantes (B_{1x}, B_{1y}, B_{1z}) et de fréquence ν_0 .

C.I.12.a Écrire le hamiltonien H' correspondant

C.I.12.b Montrer qu'il peut se réécrire de la façon suivante :

$$H' = -\gamma \frac{\hbar}{2\pi} \cos(2\pi\nu_0 t) \left(\frac{1}{2} [B_{1x} - iB_{1y}] \hat{I}_+ + \frac{1}{2} [B_{1x} + iB_{1y}] \hat{I}_- + B_{1z} \hat{I}_z \right)$$

Considérons le cas d'un spin 1/2 avec les deux fonctions propres $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$, correspondant respectivement aux valeurs propres $-1/2$ et $+1/2$. On cherche ensuite à savoir quelles propriétés doit posséder ce champ pour être à l'origine d'une transition $|\beta\rangle$ vers $|\alpha\rangle$.

C.I.12.c Comment est reliée la probabilité de transition à $\langle \alpha | H' | \beta \rangle$? Quel est le nom de cette règle ?

C.I.12.d Calculer $\langle \alpha | H' | \beta \rangle$ et en déduire dans quelles conditions un champ B_1 permet de réaliser cette transition. Quelle est l'application pratique de ce résultat ?

Il existe plusieurs types de couplages à même de modifier les niveaux d'énergies des spins nucléaires.

Couplage scalaire entre deux noyaux (a) et (b).

C.I.13.a Expliquer par quel mécanisme physique le couplage dit scalaire est transmis.

Dans ce cas, le hamiltonien total s'écrit sous la forme suivante (en termes de fréquences pour simplifier l'écriture) :

$$H = H_Z^{(a)} + H_Z^{(b)} + H_J^{(ab)} = -\nu_a \hat{I}_z^{(a)} - \nu_b \hat{I}_z^{(b)} + J \hat{I}^{(a)} \hat{I}^{(b)}$$

C.I.13.b Exprimer le terme de couplage $H_J^{(ab)}$ en fonction des opérateurs \hat{I}_+ , \hat{I}_- et \hat{I}_z .

Pour deux noyaux de spins 1/2, les différents états du système peuvent être représentés par la fonction $|\varphi\rangle$ qui peut prendre les valeurs suivantes : $|\varphi_1\rangle = |\beta\beta\rangle$, $|\varphi_2\rangle = |\alpha\beta\rangle$, $|\varphi_3\rangle = |\beta\alpha\rangle$ ou $|\varphi_4\rangle = |\alpha\alpha\rangle$.

C.I.13.c Déterminer les niveaux d'énergies pour un couplage nul ($J = 0$ dans l'expression du hamiltonien).

C.I.13.d Quelles sont les énergies associées aux transitions entre niveaux ? Commenter l'allure du spectre.

Considérons maintenant ce couplage scalaire comme une perturbation.

Au premier ordre, la correction de l'énergie s'écrit comme $\langle \varphi | H_J^{(ab)} | \varphi \rangle$ où $|\varphi\rangle$ est un produit de fonctions de spin vecteurs propres des hamiltoniens H_Z définis précédemment.

C.I.13.e Déterminer les niveaux d'énergies correspondants en incluant cette correction au premier ordre.

C.I.13.f Quelle est alors l'allure du spectre ?

C.I.13.g Expliquer brièvement à partir du résultat précédent quel peut être l'intérêt de ce couplage en termes d'analyse structurale.

Dans certains cas, la correction au premier ordre est insuffisante et il faut traiter cette question dans le détail en trouvant les nouveaux vecteurs propres et valeurs propres de l'hamiltonien H .

C.I.13.h Montrer que $|\varphi_1\rangle = |\beta\beta\rangle$ et $|\varphi_4\rangle = |\alpha\alpha\rangle$ sont des fonctions propres de H et donner les valeurs propres correspondantes.

C.I.13.i Écrire la matrice $\langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle$ pour les fonctions $|\varphi_2\rangle = |\alpha\beta\rangle$ et $|\varphi_3\rangle = |\beta\alpha\rangle$

C.I.13.j Calculer les énergies E_2 et E_3 valeurs propres de l'hamiltonien pour le sous-système précédent. On pourra introduire le couplage réduit $n = J / |\nu_a - \nu_b|$

On donne les vecteurs propres correspondants :

$$|\phi_2\rangle = C|\alpha\beta\rangle - \sqrt{1-C^2}|\beta\alpha\rangle \quad |\phi_3\rangle = \sqrt{1-C^2}|\alpha\beta\rangle + C|\beta\alpha\rangle \quad \text{avec } C = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{(1 - \sqrt{1+n^2})^2}{n^2}}}$$

C.I.13.k Montrer que ces résultats sont compatibles avec la correction au premier ordre dans le cas d'un faible couplage $n \ll 1$.

C.I.13.l Calculer les énergies associées aux transitions et donner l'allure du spectre.

C.I.13.m L'intensité d'une raie est proportionnelle à la probabilité de transition évoquée à la question 12.c. En admettant que l'opérateur qui permet de faire les transitions est $\hat{I}_+^{(a)} + \hat{I}_+^{(b)}$, montrer que dans le cas d'un couplage fort apparaît un effet de toit pour les intensités des raies.

C.I.13.n Il existe un autre type de couplage entre spins appelé *couplage dipolaire*. Expliquez l'origine physique de ce couplage.

C.I.13.o Que pensez de la présence d'une espèce paramagnétique à proximité d'un noyau qu'on souhaite étudier ?

C.I.13.p Quelle est la conséquence importante pour l'étude des espèces du vanadium ?

C.I.13.q Quelle autre technique analogue à la RMN peut-on employer pour étudier les espèces paramagnétiques ?

Couplage quadrupolaire

Les noyaux de spins supérieurs à 1/2 présentent une inhomogénéité de charge électrique au sein du noyau qui ajoute un terme supplémentaire dans le hamiltonien (terme quadrupolaire).

$$H = H_z + H_Q = -\nu \hat{I}_z + C_Q \left(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 \right)$$

où C_Q est une fonction du spin I et de l'orientation entre la distribution de charge à l'intérieur du noyau et le champ magnétique extérieur.

C.I.14.a Comment sont modifiés les niveaux d'énergies calculés précédemment en ne tenant compte que de l'effet du champ magnétique, si on inclut cette interaction supplémentaire pour les noyaux suivants : ^2H ($I = 1$) et ^{51}V ($I = 7/2$).

C.I.14.b Donner les énergies associées aux transitions entre niveaux. Que deviennent les spectres dans ce cas pour ces deux noyaux ?

C.I.14.c Calculer l'intensité respective des différentes transitions ?

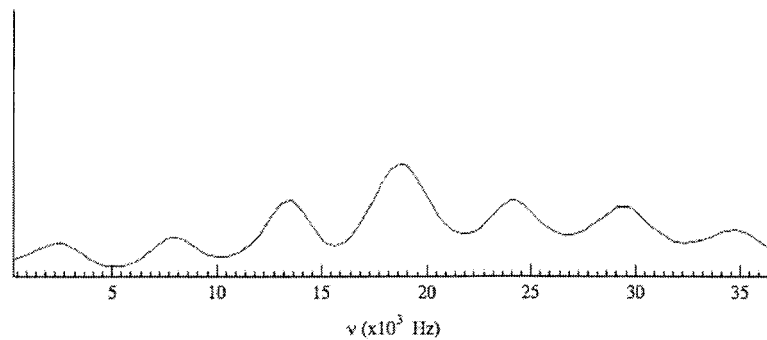
On a reproduit ci-après un extrait du spectre d'ion ^{51}V vanadate dans un cristal liquide. Ce type de phase peut se former à partir de molécule comme la N(p-MethoxyBenzyliden)p-n-ButyAniline (MBBA).

C.I.14.d Expliquer le terme *cristal liquide*.

C.I.14.e Donner la formule développée de la MBBA et expliquer les raisons pour lesquelles cette molécule peut former un cristal liquide.

C.I.14.f Montrer que le spectre ci-dessous est compatible avec les effets d'un couplage quadrupolaire pour le vanadium.

C.I.14.g Calculer la valeur de C_Q dans ce cas.

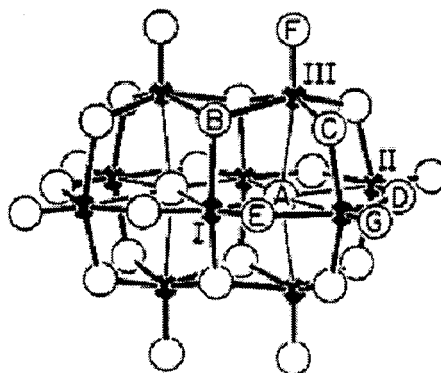


C.I.14.h Que penser de l'effet du terme quadrupolaire pour les espèces du vanadium en solution.

Application à l'ion décavanadate

On donne la formule de l'ion décavanadate ci-dessous :

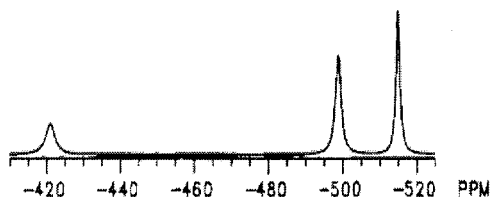
Les atomes de vanadium sont représentés en noir et les atomes d'oxygène sont en blanc.



C.I.15.a Donner la formule et la charge de l'ion décavanadate.

C.I.15.b Donner le nombre d'atomes d'oxygène et de vanadium équivalents par symétrie. En déduire le nombre et l'intensité relative de pics observés en RMN de ^{17}O et ^{51}V .

Le spectre de RMN ^{51}V de l'ion décavanadate a été mesuré sur un spectromètre à 360 MHz (pour ^1H) avec une référence externe de VOCl_3 pur. Ses caractéristiques sont données ci-dessous :



pic	δ (ppm)	intégration	$\Delta \nu_{1/2}$ (Hz)
1	-423	1	370
2	-500	2	260
3	-515	2	160

C.I.15.c Sachant que des données complémentaires font apparaître que le pic à -500 ppm n'est pas lié à un oxygène μ_3 (triplement lié), attribuer les pics aux atomes de vanadium correspondant.

C.I.15.d D'autres expériences ont permis d'estimer la constante de couplage scalaire J_{V-O-V} autour de 10 Hz. Discuter l'allure du spectre obtenu. On pourra s'aider de l'analogie des spectres de bandes pour la spectrophotométrie UV-visible.

C.II. Équilibres en solution aqueuse entre les différentes espèces étudiées.

Monomères :

On se place pour le moment dans des conditions telles qu'il n'y a pas de condensations. Seul le monomère vanadate $[\text{VO}_4]^{3-}$ et ses éventuelles formes protonnées sont considérés.

C.II.1.a Proposer une représentation de Lewis et une géométrie pour cet ion.

Les déplacements chimiques RMN du ^{51}V (exprimés en ppm) observés sont donnés en fonction du pH. Les solutions sont diluées en vanadium (de l'ordre de 10^{-4} mol.L $^{-1}$) et contiennent 2,0 mol.L $^{-1}$ de $\text{Li}(\text{ClO}_4)$. L'étude est réalisée à température constante et égale à 20°C.

δ_v	-541	-538	-538	-538,5	-540,7	-547,5	-545,5	-549,2
pH	13	11	10,0	9,0	8,7	8,5	8,2	8,0
δ_v	-553	-556	-557,5	-558	-559	-560,4	-560,4	-560,4
pH	7,7	7,5	7,2	7,0	6,5	6,0	5,0	4,5

C.II.1.b Justifier qu'on n'observe qu'un seul signal quel que soit le pH.

C.II.1.c Tracer la courbe expérimentale obtenue : pH en fonction de δ_v

C.II.1.d Montrer que moyennant une (ou des) approximation(s) que l'on formulera, on peut accéder à la constante d'acidité d'un des couples considérés. Donner la valeur numérique du pK_a de ce couple.

C.II.1.e Montrer qu'un autre couple acide/base doit être considéré ? Quel est ce couple ? Pourquoi ne peut-on pas ici déterminer précisément la valeur de son pK_a ?

C.II.1.f Quel peut-être l'intérêt de réaliser la même série d'expériences à une température différente ? Quelle(s) grandeur(s) peut-on ainsi déterminer ?

C.II.1.g Les résultats diffèrent également suivant la valeur de la concentration de LiClO_4 . Toutes choses égales par ailleurs, que peut-on penser de l'influence de la concentration de LiClO_4 sur la position de l'équilibre acido-basique ?

C.II.1.h Les résultats précédents peuvent être confirmés par RMN ^{17}O ; pourquoi ?

Dimères :

C.II.2. On considère à présent le dimère dit pyrovanadate $[V_2O_7]^{4-}$ et ses éventuelles formes protonées obtenus par condensation de $[VO_4]^{3-}$.

C.II.2.a Proposer une représentation de Lewis et une géométrie pour cet ion $[V_2O_7]^{4-}$.

C.II.2.b Quels sont a priori les facteurs qui favorisent la dimérisation du vanadium(V) en solution aqueuse ?

Ainsi, pour une concentration différente en vanadium, on observe (en plus de la courbe obtenue en 1.b.) une autre courbe $pH = f(\delta_v)$ décroissante (δ_v variant entre 561,0 et 572,7 ppm environ) et présentant 2 inflexions, l'une à $pH = 7,2$ et l'autre à $pH = 8,9$.

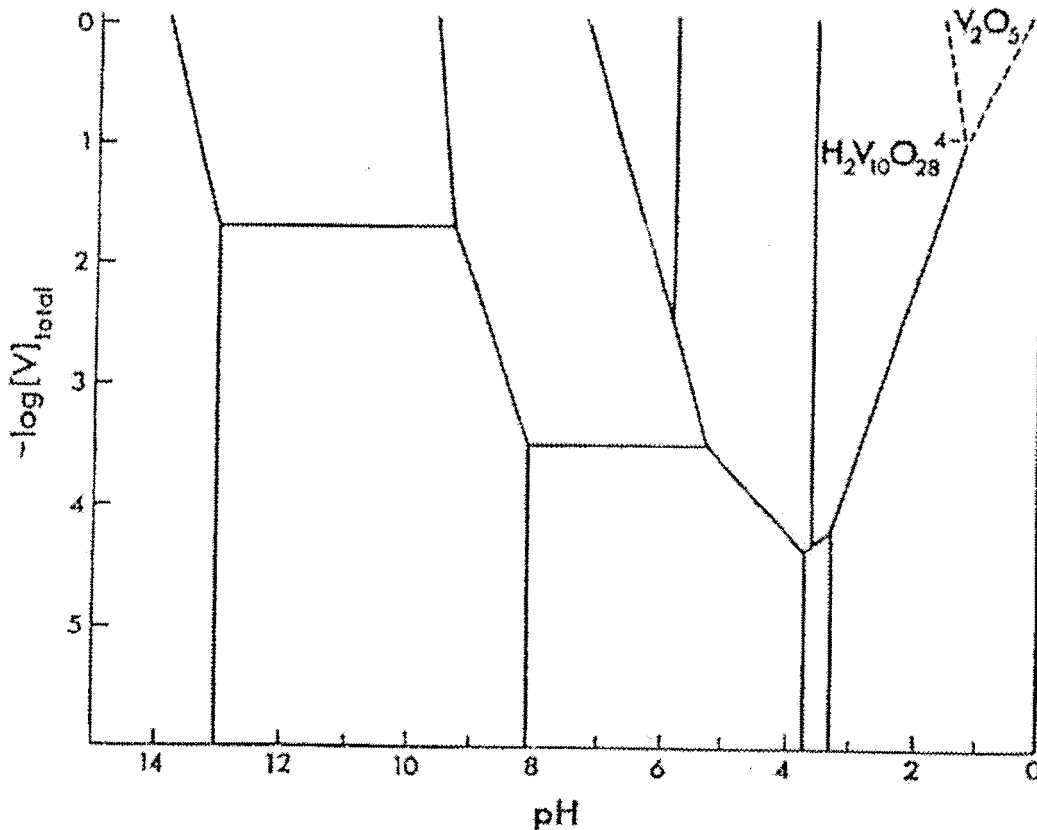
C.II.2.c Que peut-on déduire de ces observations ?

Tétramères et pentamères : $V_4O_{12}^{4-}$ et $[V_5O_{15}]^{5-}$

C.II.3 Pour une concentration en vanadium supérieure à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, on observe de nouveaux signaux uniquement pour un domaine de pH compris entre 6 et 9 environ. Les valeurs de δ_v sont indépendantes du pH. On admet que ces signaux sont associés aux tétramères et pentamères de formules respectives $V_4O_{12}^{4-}$ et $[V_5O_{15}]^{5-}$; que peut-on déduire des observations expérimentales ?

C.III. Diagramme de distribution simplifié des vanadates et titrage

On donne à présent le diagramme de distribution simplifié des vanadates (à 2 dimensions : pH et $[V]$, qui représente la concentration totale en élément vanadium en solution). Seules les espèces prédominantes sont considérées dans ce diagramme. Le diagramme fourni est incomplètement légendé : seules les espèces V_2O_5 et $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ sont placées.



On fournit également les valeurs des constantes d'équilibre (à 25°C) de quelques réactions impliquant les vanadates en solution aqueuse :

Réactions :	- log K°
$\text{VO}_2^+ + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{H}_3\text{VO}_4$	3,2
$\text{H}_3\text{VO}_4 = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{VO}_4^-$	3,8
$\text{H}_2\text{VO}_4^- = \text{H}^+ + \text{HVO}_4^{2-}$	7,8
$\text{HVO}_4^{2-} = \text{H}^+ + \text{VO}_4^{3-}$	13,2
$2 \text{H}_2\text{VO}_4^- = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{HV}_2\text{O}_7^{2-}$	5,12
$2 \text{HVO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_7^{4-}$	- 1,68
$3 \text{H}_2\text{VO}_4^- = 3 \text{H}_2\text{O} + \text{V}_3\text{O}_9^{3-}$	- 7,14
$4 \text{H}_2\text{VO}_4^- = 4 \text{H}_2\text{O} + \text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$	- 10,10
$10 \text{H}_2\text{VO}_4^- + 6 \text{H}^+ = 12 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$	- 61,8
$\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-} = \text{H}^+ + \text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$	3,6
$\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-} = \text{H}^+ + \text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$	5,8
$10 \text{VO}_2^+ + 8 \text{H}_2\text{O} = 16 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$	6,75

C.III.1. Les données indiquées en 3^{ème} et 4^{ème} ligne sont elles conformes aux résultats établis au C.II.1 ? Commenter.

C.III.2. À quoi correspond une frontière entre deux domaines de prédominance parallèle à l'axe des abscisses ? Même question pour une parallèle à l'axe des ordonnées ?

C.III.3. Justifier le signe de la pente de la frontière éventuelle entre V_2O_5 et $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ d'une part et entre V_2O_5 et VO_2^+ d'autre part ?

C.III.4. Compléter entièrement le diagramme. On admettra que les espèces à placer sont celles de la liste ci-après :

H_3VO_4	H_2VO_4^-	HVO_4^{2-}	VO_4^{3-}	VO_2^+	$\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$	$\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$	$\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$
-------------------------	---------------------------	---------------------	--------------------	-----------------	-----------------------------	--------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------

C.III.5. Comment expliquer les différences observées entre ce diagramme et les résultats de l'étude du C.II.2.c. ?

C.III.6. Justifier la cohérence entre ce diagramme de distribution et le diagramme potentiel-pH puis expliquer les différences entre les espèces du vanadium considérées dans ce diagramme de distribution et celles (au degré d'oxydation V) considérées dans le diagramme potentiel-pH.

C.III.7. En réalité, l'espèce $[\text{V}_5\text{O}_{15}]^{5-}$ est également présente sur ce diagramme.

a. Indiquer qualitativement comment modifier le diagramme précédent.

b. Retrouve-t-on l'observation expérimentale du C.II.3. ?

On ne tiendra pas compte de l'espèce $[\text{V}_5\text{O}_{15}]^{5-}$ dans la suite. Le diagramme de distribution précédemment complété peut également être établi (ou validé) par le titrage par H_3O^+ de solutions de vanadate à différentes concentration en vanadium.

C.III.8. En utilisant le diagramme de distribution précédemment complété, indiquer quelle est l'allure attendue pour la courbe donnant le pH en fonction du rapport quantité de H_3O^+ versée sur quantité de vanadium initial dans le cas du titrage d'une solution contenant initialement $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de vanadium et dont le pH initial est proche de 14 par H_3O^+ . On indiquera les valeurs approchées des coordonnées des points remarquables.

C.III.9. Quelles sont les modifications observées pour cette courbe si on augmente la concentration du vanadium à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ puis à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$?

C.IV. Aspects cinétiques de la décomposition en milieu acide du décavanadate et formation de V_2O_5

On constate que les solutions de décavanadate $V_{10}O_{28}^{6-}$ se décomposent en milieu acide en V_2O_5 entre autres espèces (observations conformes au diagramme de distribution). On cherche à identifier quelle(s) espèce(s) acidobasique(s) du décavanadate est(sont) impliquée(s) dans le mécanisme de cette réaction de décomposition, $V_{10}O_{28}^{6-}$ étant considérée comme une hexabase. On notera A^{n-} l'anion de charge $n-$, n pouvant varier a priori entre 2 et 6.

Le mécanisme supposé est le suivant (hypothèse validée par des études qui dépassent le cadre de notre étude) mais on ignore à ce stade quelle est la valeur de n :

- (a) $A^{n-} + H^+ = HA^{(n-1)-}$
- (b) $HA^{(n-1)-} + H^+ = H_2A^{(n-2)-}$
- (c) $H_2A^{(n-2)-} \rightarrow$ produits P, de constante de vitesse k_c

On utilise des solutions en décavanadate de l'ordre de 10^{-2} mol.L⁻¹ (pH initial compris entre 2 et 6), et des solutions d'ions H^+ de 0,2 à 1 mol.L⁻¹; la force ionique est maintenue avec $Na^+NO_3^-$ à une concentration de 1,3 mol.L⁻¹.

C.IV.1. (a) et (b) sont considérés comme des « pré-équilibres rapides » de constantes d'équilibre respectives $K_{n(a)}$ et $K_{n(b)}$. Que signifie le terme « pré-équilibres rapides » et sur quelle hypothèse repose cette considération ?

C.IV.2. Montrer que la vitesse de la réaction peut s'écrire :

$$dP/dt = k_{exp} C_{tot} \text{ avec } k_{exp} = K_{n(a)} K_{n(b)} k_c [H^+]^2 / (1 + K_{n(a)} [H^+] + K_{n(a)} K_{n(b)} [H^+]^2)$$

Où C_{tot} désigne la concentration totale en espèces A^{n-} , $HA^{(n-1)-}$ et $H_2A^{(n-2)-}$

C.IV.3. Pourquoi peut-on penser que $K_{n(a)}/K_{n(b)}$ est toujours de l'ordre de 10^2 ? (On pourra utiliser certaines données de la question C.III.)

C.IV.4. Quelles sont alors les valeurs approximatives (calculées ou extrapolées) de $K_{n(a)}$ pour n variant de 6 à 2.

On se propose de simplifier l'expression de k_{exp} en : $k_{exp} = K_{n(a)} K_{n(b)} k_c [H^+]^2 / (1 + K_{n(a)} [H^+])$.

C.IV.5. Discuter de la légitimité de cette simplification.

C.IV.6. On dispose des valeurs expérimentales de k_{exp} pour différentes valeurs de $[H^+]$ reportées ci-après.

k_{exp} / s^{-1}	0,007	0,015	0,027	0,038	0,050	0,062	0,078	0,093	0,108	0,122
$[H^+] / mol.L^{-1}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0

- a. Commenter les résultats obtenus.
- b. Expliquer pourquoi dans le cadre de cette simplification, le tracé de k_{exp} en fonction de $[H^+]$ permet une détermination graphique de $K_{n(a)}$.

- c. Donner la valeur numérique de $K_{n(a)}$
- d. Quelle est la valeur de n la plus probable ?
- e. Expliquer en quoi ce résultat est en conformité avec le diagramme de distribution.

D. Comparaison phosphates – vanadates

D.I. Pourquoi peut-on faire une analogie structurale entre vanadates et phosphates ?

Au cours de la partie C, nous avons vu que les vanadates peuvent se condenser (en polyanions) par acidification. Ce n'est pas effectif dans le cas des phosphates.

D.II. Comment peut-on concrètement condenser les phosphates ?

D.III. Comment peut-on expliquer cette différence de comportement ?

D.IV. Vanadates et aspects biologiques

La distribution du vanadium dans un organisme animal (en l'occurrence des poules) est étudiée par l'administration orale de ^{48}V , radioactif par désintégration β^+ et de période radioactive $T = 16$ jours.

D.IV.1. En quoi consiste la radioactivité par désintégration β^+ ?

D.IV.2. Présenter en quelques mots le principe de cette étude.

On admet que, dans la cellule, la forme prédominante du vanadium est l'ion vanadyl (VO^{2+}) et que les vanadates sont majoritaires dans le milieu extracellulaire. On indique pour la suite que les ions vanadyl se fixent aux protéines intracellulaires ou à d'autres petites molécules (comme le glutathion) et que les liaisons entre V et ligands intracellulaires sont beaucoup plus faibles dans le cas du vanadate que dans le cas du vanadyl (facteur 100 à 400 usuellement).

D.IV.3. Pour un couple rédox Ox/Réd donné et dont on écrira la demi-équation électronique de réduction, rappeler le lien qui existe entre le potentiel standard E° et le potentiel standard apparent à $\text{pH} = 7$ (noté $E^{\circ'}$).

D.IV.4. Montrer que les ions vanadate peuvent perturber nombre de processus rédox cellulaires. À quel type d'agressions les cellules deviennent-elles particulièrement vulnérables ?

On constate que l'ajout d'acide L-ascorbique a un effet modérateur de la toxicité du vanadium chez la poule.

D.IV.5. Quel est le nom usuel de ce composé ? Quelle propriété de cette molécule intervient ici ? Justifier l'effet modérateur observé ici.

On constate également que la présence d'ion vanadyl réduit l'activité de certaines enzymes (comme les phosphatases, comme l'isocitrate déshydrogénase intervenant dans le cycle de production d'ATP à partir de carbone organique pour ne prendre que deux exemples). Dans le deuxième cas, on attribue cela au fait que le vanadyl est fortement lié au niveau cellulaire à la molécule ADP.

D.IV.6. Quel nom donne-t-on à ce cycle ?

D.IV.7. Que signifie le sigle ADP ? Pourquoi le vanadium se fixe-t-il si bien à l'ADP ?

D.IV.8. Quel qualificatif peut-on donner à l'ion vanadyl ?

D.IV.9. En conclusion de cette sous-partie indiquer ce qui conditionne principalement la distribution et les effets du vanadium dans un organisme animal.