



MINISTÈRE
DE L'ÉDUCATION
NATIONALE

EAD PHC 1

SESSION 2019

AGREGATION CONCOURS EXTERNE SPECIAL

Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : CHIMIE

COMPOSITION DE PHYSIQUE-CHIMIE

Durée : 6 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

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

Cette épreuve comporte deux parties : une partie à dominante physique et une partie à dominante chimie. Les deux parties de l'épreuve devront être rédigées sur deux copies distinctes.

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.

Chimie

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAD	1500B	101A	0591

Physique

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAD	1500B	101B	0590

PARTIE À DOMINANTE CHIMIE

Dispositifs chimiques pour la photosynthèse

La photosynthèse est un processus naturel complexe permettant à certains organismes (plantes, algues, cyanobactéries...) de capter l'énergie lumineuse en provenance du Soleil et de la stocker sous forme d'énergie chimique en transformant le dioxyde de carbone atmosphérique, par exemple en glucose (et de façon générale en biomasse)¹. L'augmentation actuelle du taux de dioxyde de carbone atmosphérique se traduit d'ailleurs par un « verdissement » global marqué de la surface terrestre².

Les organismes photosynthétiques possèdent, au sein de leurs membranes, un système multiprotéique complexe, appelé photosystème II (PSII), qui contient de nombreuses molécules dites photosensibilisatrices : chlorophylles, carotènes, phéophytines... (P680 absorbant à 680 nm et P700 absorbant à 700 nm sur la figure 1). Ces molécules possèdent la propriété de capter les photons solaires, l'énergie d'un photon ainsi absorbée conduisant à exciter un électron. PSII se trouve ainsi porteur d'une charge négative (électron) et d'une charge positive (trou), séparées physiquement : une paire « électron-trou » à haute énergie (celle du photon).

PSII a la capacité de séparer très vite ces charges avant qu'elles ne se recombinent, ce qui anéantirait la photosynthèse en transformant simplement et inutilement l'énergie solaire en chaleur. Ce processus de séparation de charges se produit plusieurs fois : PSII a la capacité d'accumuler quatre trous sur un cluster de manganèse et de calcium (figure 1), où ils se combinent pour transformer deux molécules d'eau en dioxygène moléculaire.

À l'autre bout, les électrons parcourent un long trajet (on parle de chaîne de transfert d'électrons) au cours duquel ils perdent de l'énergie. C'est pour cette raison qu'il existe un second photosystème (Photosystème I, abrégé PSI) qui permet d'utiliser un second photon solaire pour « ré-énergiser » les électrons. Ils ont alors suffisamment d'énergie pour atteindre et transformer leurs cibles : soit des molécules de dioxyde de carbone pour les réduire en molécules carbonées (1 kg de dioxyde de carbone conduit à 0,6 kg de biomasse en moyenne) soit d'autres molécules d'eau pour les convertir en dihydrogène, grâce à des enzymes (hydrogénases)³.

¹ Fontecave, M., Gomez-Mingot, M., Chimie bioinspirée pour l'énergie, *L'Act. Chim.*, **2016**, 408-409, p. 46.

² Zhu, Z. *et al.*, Greening of the Earth and his drivers, *Nature Clim. Change*, **2016**, 6, p. 791.

³ Fontecave, M., Fontecave, Th., Photosynthèse artificielle, *Bull. Un. Prof. Phys.*, **2018**, 112, p. 249.

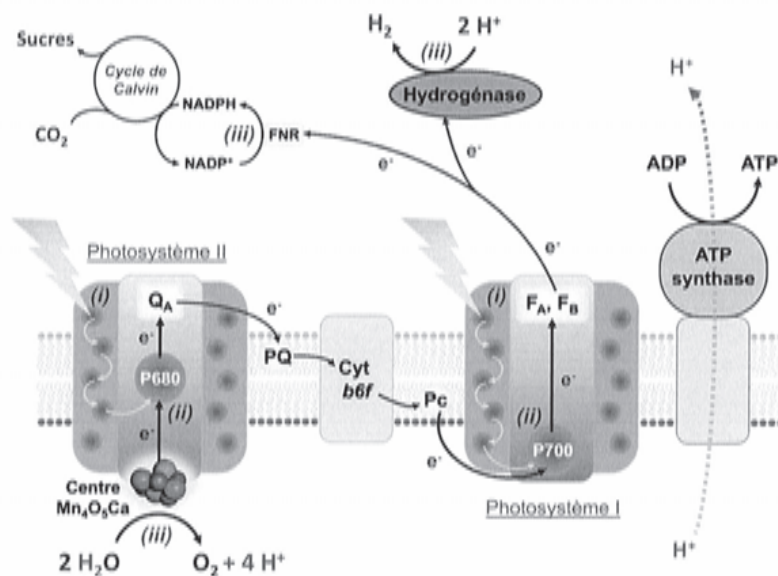


Figure 1 – Schéma de la photosynthèse naturelle : trois processus-clés sont mis en œuvre. (i) capture des photons solaires ; (ii) transfert des électrons ; (iii) réactions catalytiques. Après absorption d'un photon par PSII, une séparation de charges est créée. Les « trous » (sur PSII) servent à oxyder l'eau en dioxygène grâce à un cluster Mn_4O_5Ca . Les « électrons excités » circulent de PSII à PSI où ils se recombinaient aux « trous » de PSI. Les « électrons excités » de PSI sont ensuite utilisés pour convertir le dioxyde de carbone en sucres par exemple (cycle de Calvin). Ils peuvent aussi réduire les protons en dihydrogène grâce à des métalloenzymes, les hydrogénases³.

Ce sujet est consacré à l'étude de quelques systèmes « bio-inspirés » permettant d'effectuer des processus de « photosynthèse artificielle » au laboratoire, dans une optique de stockage de l'énergie solaire. Les données sont regroupées en Annexe 1 en fin d'énoncé. L'Annexe 2 comporte les figures 2 et 10 en couleurs.

Partie 1. Aspects énergétiques de la photosynthèse

1.A. Formation de glucose par photosynthèse

Q1. Écrire l'équation (1) de la réaction de photosynthèse correspondant à la formation de glucose ($C_6H_{12}O_6$) solide et de dioxygène gazeux à partir de dioxyde de carbone gazeux et d'eau liquide.

Q2. Calculer le logarithme décimal de la constante d'équilibre ($\log K^\circ$) de cette réaction (1) à 298 K.

Le programme de l'enseignement de sciences physiques et chimiques en laboratoire de la classe de Terminale de la série STL (sciences et technologies de laboratoire) comporte un alinéa intitulé « Des synthèses forcées », cet alinéa cite « Électrolyse, électrosynthèse, photosynthèse ».

Q3. Expliquer en quoi électrolyse et photosynthèse sont des « synthèses forcées » et par quoi elles sont forcées.

1.B. Photodécomposition de l'eau

Q4. Écrire l'équation de la réaction (2) correspondant au processus de photodécomposition de l'eau avec formation de dihydrogène et de dioxygène, avec un nombre stœchiométrique – 2 pour H₂O (liq).

Q5. À partir des caractéristiques thermodynamiques de (2), estimer le nombre minimal de photons nécessaires pour permettre la photodécomposition de deux molécules d'eau à 298 K.

Q6. Comparer ce nombre de photons nécessaires à la photodécomposition de deux molécules d'eau obtenu à la question Q5 à celui déduit de l'analyse de la figure 1. Interpréter l'origine de la différence.

Partie 2. Principe de la photosynthèse « artificielle »

La figure 2 (ci-dessous et en couleurs en Annexe 2) est extraite d'un article⁴ récent de *L'Actualité Chimique* décrivant le principe de la photosynthèse avec formation de dihydrogène afin d'identifier les sous-systèmes nécessaires pour la réaliser de manière « artificielle ».

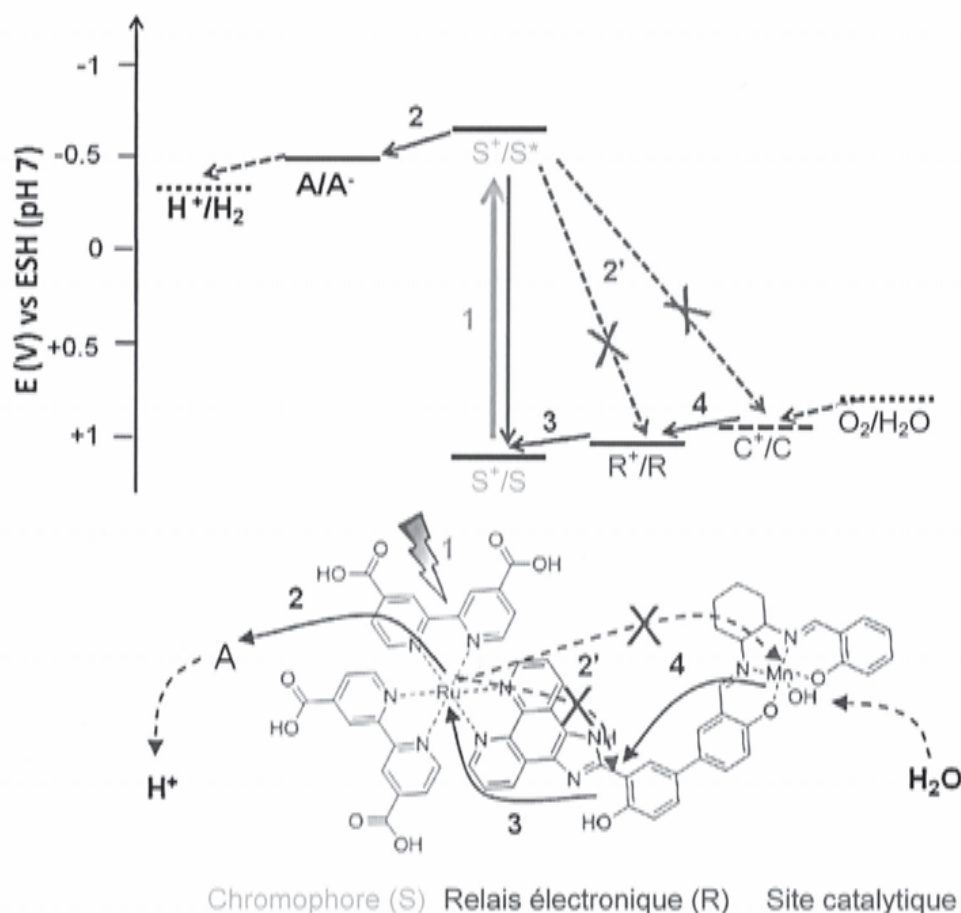


Figure 2 – Schéma énergétique simplifié (en haut) et séquences (en bas) du transfert d'électron photoinduit d'un photocatalyseur moléculaire pour l'oxydation de l'eau en dioxygène⁴.

⁴ Cornet, J.-F., Aukauloo, A., Gloaguen, F., Leibl, W., Ingénierie de la photosynthèse artificielle, *L'Act. Chim.*, 2015, 397-398, p. 69.

La partie supérieure de la figure 2 (ci-dessus et en couleurs en Annexe 2) est un diagramme énergétique, où l'énergie augmente vers le haut. Dans cette figure, S désigne un chromophore, R un « relais électronique », C le site catalytique et A un accepteur d'électrons.

Q7. Expliquer pourquoi cette échelle énergétique est corrélée à une échelle de potentiel d'oxydoréduction (E, en V, à pH = 7, par rapport à l'électrode standard à hydrogène, ESH) et pourquoi cette échelle est orientée avec les potentiels décroissant vers le haut.

Q8. Justifier quantitativement la position des segments pointillés correspondant aux couples H^+ / H_2 et O_2 / H_2O .

Q9. Expliciter à quoi correspond la flèche orange 1 dans le schéma énergétique simplifié et indiquer si le processus correspondant à la flèche rouge en sens inverse de cette flèche 1 est souhaité ou pas. Préciser la signification des notations S^+ / S et S^+ / S^* .

Q10. Expliciter la signification de chacune des flèches vertes 2, 3 et 4. Préciser, en justifiant la réponse, s'il est important que le potentiel d'oxydoréduction du couple A / A^- soit situé entre ceux de S^+ / S^* et H^+ / H_2 .

Q11. Justifier pourquoi les flèches tiretées rouges 2' sont barrées.

Partie 3. Catalyseurs pour la réduction de l'eau

3.A. Complexe soluble du molybdène

Le complexe du molybdène $MoO(qpdt)_2^{2-}$, noté **1** et de structure indiquée figure 3, a été étudié^{5,6} en tant que catalyseur pour la photo-réduction des ions H^+ en dihydrogène.

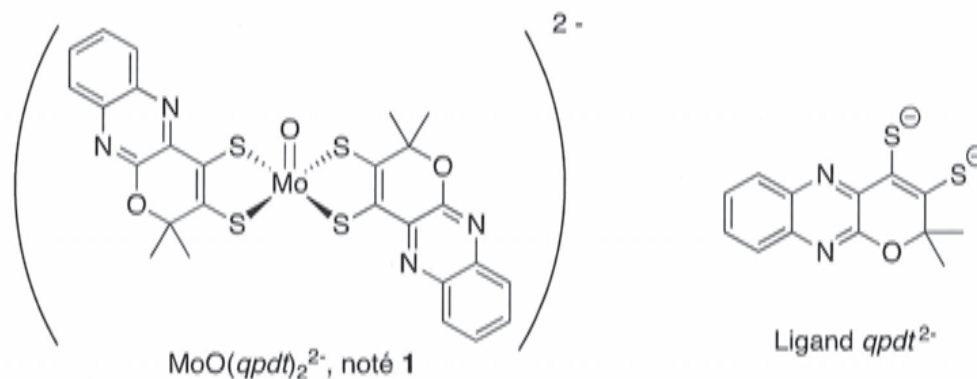


Figure 3 – Structure de $MoO(qpdt)_2^{2-}$, noté **1**, et du ligand $qpdt^{2-}$.

On s'intéresse dans un premier temps à la synthèse d'un précurseur protégé (noté **2**) du ligand $qpdt^{2-}$, préparé selon le schéma de la figure 4.

⁵ Porcher J.-P., Fogeron T., Gomez-Mingot M., Derat E., Chamoreau L.-M., Li Y., Fontecave M., A bioinspired molybdenum complex as a catalyst for the photo- and electroreduction of protons, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*(47), p. 14090.

⁶ Porcher J.-P., Fogeron T., Gomez-Mingot M., Chamoreau L.-M., Li Y., Fontecave M., Synthesis and reactivity of a bio-inspired dithiolene ligand and its Mo oxo complex, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*(13), p. 4447.

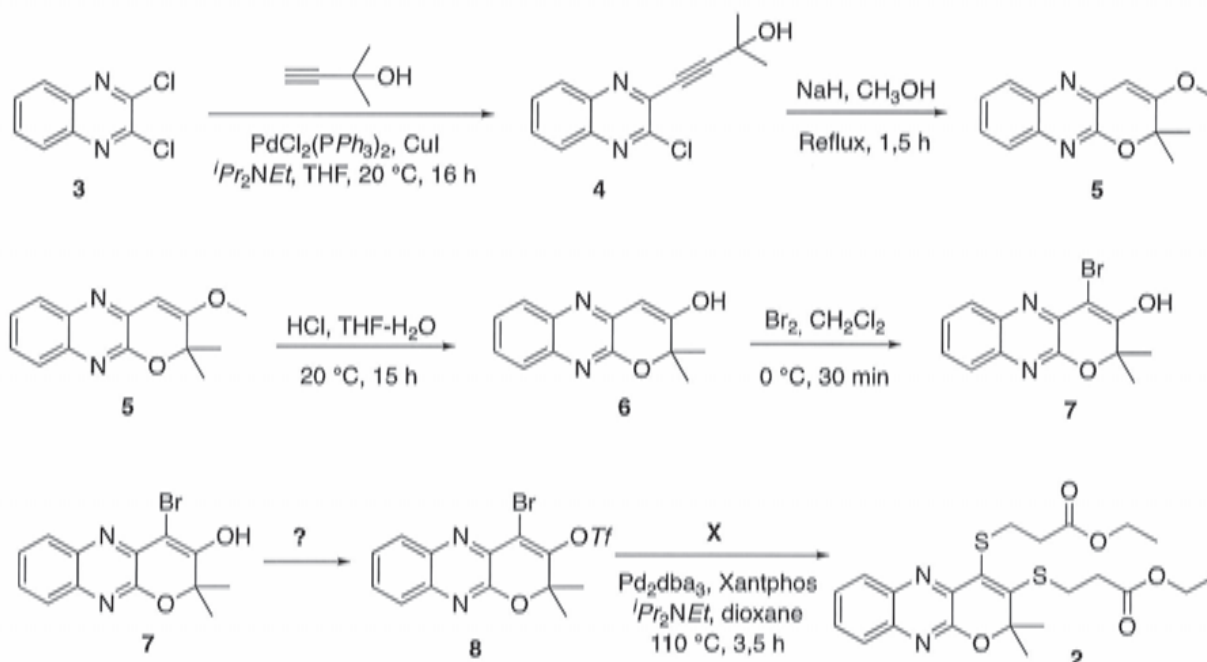


Figure 4 – Synthèse d'un précurseur protégé (noté 2) du ligand $qpdt^{2-}$.

Le composé 3 (50 mmol) réagit par un couplage de Sonogashira avec le 1,1-diméthylprop-2-yn-1-ol (50 mmol), en présence de $PdCl_2(PPh_3)_2$ (1,5 mmol), CuI (3,3 mmol) et iPr_2NEt (95 mmol) pour conduire à 4.

Q12. Indiquer les rôles de $PdCl_2(PPh_3)_2$, CuI , iPr_2NEt et THF dans ce passage de 3 à 4. Commenter les quantités des différents réactifs utilisés par rapport à celle du composé 3.

Le passage de 4 à 5 débute par l'introduction d'hydrure de sodium dans le méthanol, qui s'accompagne d'un dégagement gazeux. Puis le composé 4 est ajouté à ce mélange, ce qui conduit à 5.

Q13. Écrire l'équation de la réaction justifiant ce dégagement gazeux.

Q14. Proposer un mécanisme pour le passage de 4 à 5 dans les conditions indiquées figure 4.

Le composé 5 est transformé en 6 par réaction avec un mélange d'acide chlorhydrique aqueux, à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et de THF.

Q15. Proposer un mécanisme plausible pour cette transformation de 5 en 6.

Le protocole opératoire pour le passage de 6 à 7 est le suivant :

Under an Ar atmosphere, a solution of bromine (701 mg, 4.38 mmol) in dry CH_2Cl_2 (5 mL) was added dropwise to a solution of 6 (1 g, 4.38 mmol) in dry CH_2Cl_2 (60 mL) via a syringe at 0 °C. A viscous suspension gradually formed. After 30 min, the reaction mixture was neutralized by careful addition of an aqueous solution of $NaHCO_3$. The usual work-up with CH_2Cl_2 gave a crude product, which was purified by flash chromatography over silica gel (eluting with THF : CH_2Cl_2 , 5 : 95). 7 was obtained as yellow powder (1.06 g).

Q16. Justifier que le dibrome soit introduit goutte-à-goutte, expliciter le rôle de la solution aqueuse de $NaHCO_3$, expliquer brièvement en quoi consiste le « traitement habituel par CH_2Cl_2 ».

Q17. Proposer des critères qui ont pu guider les auteurs dans leur choix de l'éluant pour la chromatographie.

Q18. Déterminer le rendement de cette transformation de **6** en **7**.

La notation *-OTf* de la figure 4 désigne le groupe triflate ($-\text{OSO}_2\text{CF}_3$).

Q19. Proposer un réactif et des conditions opératoires pour le passage de **7** à **8**.

Le passage de **8** à **2** utilise deux équivalents d'un réactif noté **X** et, entre autres, une diphosphine notée Xantphos. Le spectre de RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) de **2** comporte les signaux suivants :

δ /ppm : 8,06 (*dd*, $J = 1,5, 8,0$ Hz, 1H) ; 7,83 (*dd*, $J = 1,5, 8,0$ Hz, 1H) ; 7,66 (*m*, 1H) ; 7,59 (*m*, 1H) ; 4,17 (*q*, $J = 7,0$ Hz, 2H) ; 4,10 (*q*, $J = 7,0$ Hz, 2H) ; 3,33 (*t*, $J = 7,0$ Hz, 2H) ; 3,31 (*t*, $J = 7,0$ Hz, 2H) ; 2,67 (*t*, $J = 7,0$ Hz, 2H) ; 2,62 (*t*, $J = 7,0$ Hz, 2H) ; 1,74 (*s*, 6H) ; 1,27 (*t*, $J = 7,0$ Hz, 3H) ; 1,21 (*t*, $J = 7,0$ Hz, 3H).

Q20. Identifier le réactif **X** nécessaire à cette transformation de **8** en **2**.

Q21. Interpréter le spectre de RMN de **2** en attribuant autant que faire se peut les déplacements chimiques aux protons correspondants.

Le complexe **1** est enfin formé par ajouts successifs, sur une solution de 0,42 mmol de **2** dans 4 mL de THF anhydre sous atmosphère d'argon, de 1,67 mmol de *tert*-butanolate de potassium, puis de 0,21 mmol de $\text{K}_3\text{Na}[\text{MoO}_2(\text{CN})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 4,40 mmol de soude dans 20 mL d'eau.

Q22. Proposer un mécanisme pour la formation du ligand $qpdt^{2-}$ à partir de **2** et de *tert*-butanolate de potassium.

Q23. Écrire une configuration électronique plausible de l'atome de molybdène dans son état fondamental. Déterminer l'état (ou nombre) d'oxydation du molybdène dans $\text{MoO}(qpdt)_2^{2-}$.

Les auteurs⁵ ont étudié les propriétés du complexe **1** en tant que catalyseur dans un dispositif de photosynthèse avec formation de dihydrogène. Pour ce faire, ils ont constitué des échantillons de 1,00 mL de solutions dans le solvant équimoléculaire acétonitrile – eau contenant :

- le complexe $\text{Ru}(bpy)_3^{2+}$ comme photosensibilisateur (ou « chromophore »), à concentration $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (*bpy* est le ligand 2,2'-bipyridine)
- le complexe **1** comme catalyseur, à concentration $5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- l'acide ascorbique comme donneur d'électrons « sacrificiel », à concentration $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et à pH = 4,0.

Ces échantillons ont été éclairés en lumière blanche (entre 410 et 1 200 nm, puissance 280 W), à une température de 20 °C constante. La quantité de dihydrogène formé a été mesurée par chromatographie en phase gaz.

Les auteurs constatent qu'en l'absence d'un des trois constituants ($\text{Ru}(bpy)_3^{2+}$, **1**, acide ascorbique), aucun dégagement de dihydrogène n'a lieu.

Dans leur publication⁵, les auteurs fournissent le « turnover number » en dihydrogène (noté « TON (H_2) ») au cours du temps, c'est-à-dire le nombre de molécules de dihydrogène formées par molécule de complexe **1** : ils obtiennent le graphe de la figure 5.

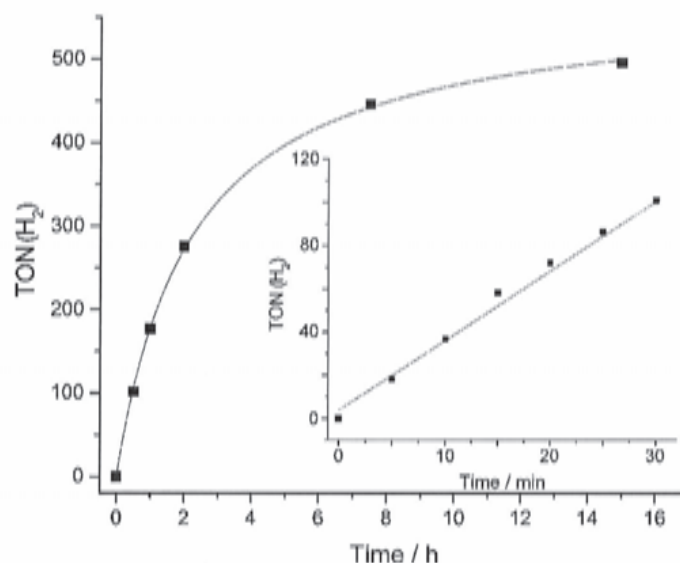


Figure 5 – Évolution du TON (H₂) au cours du temps (de 0 à 15 h) lors d’une expérience utilisant Ru(*bpy*)₃²⁺ (à 1,25×10⁻⁴ mol·L⁻¹) comme photosensibilisateur, l’acide ascorbique (à 0,100 mol·L⁻¹) comme donneur d’électrons et **1** (à 5 μmol·L⁻¹) comme catalyseur. En insert, évolution du TON (H₂) au cours de la première demi-heure de l’expérience.

Les auteurs déduisent des courbes de la figure 5 un « turnover frequency » en dihydrogène TOF = 203 h⁻¹.

Les auteurs ont constaté une diminution de la vitesse de production de dihydrogène au cours du temps. Au bout de 15 heures d’expérience, ils ont donc ajouté 5 μmol·L⁻¹ de **1** (graphe A, gauche de la figure 6) ou 1,25×10⁻⁴ mol·L⁻¹ de Ru(*bpy*)₃²⁺ (graphe B, droite de la figure 6).

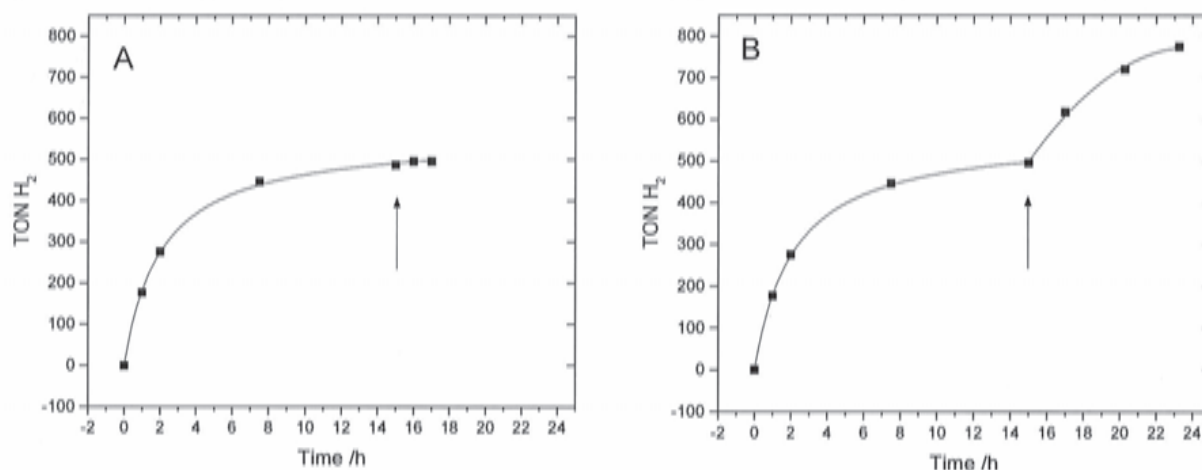


Figure 6 – Évolution du TON (H₂) au cours du temps à partir du même mélange initial qu’en figure 5. À gauche (graphe A) : après 15 h d’irradiation (flèche), ajout de 5 μmol·L⁻¹ de **1** ; à droite (graphe B) : après 15 h d’irradiation (flèche), ajout de 1,25×10⁻⁴ mol·L⁻¹ de Ru(*bpy*)₃²⁺.

La bipyridine (*bpy*) est un ligand azoté bidenté, l’environnement du ruthénium dans le complexe Ru(*bpy*)₃²⁺ est donc octaédrique.

Q24. Proposer une répartition des électrons des orbitales *d* du ruthénium dans ce complexe, en explicitant le raisonnement.

Le spectre UV-visible du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ en solution aqueuse présente une bande à 285 nm attribuée à une transition $\pi-\pi^*$ du ligand, une bande faible à 350 nm attribuée à une transition $d-d$, et une bande intense à 452 nm attribuée à un transfert de charge du métal vers le ligand.

Q25. Expliquer la signification des expressions « transition $d-d$ » et « transfert de charge du métal vers le ligand », proposer une justification au fait que la bande correspondant à cette dernière transition soit plus intense. En déduire pourquoi le complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ est utilisé en tant que photosensibilisateur (ou « chromophore »).

Q26. Écrire l'équation de la réaction associée au dégagement de dihydrogène dans les expériences effectuées ici.

Q27. Déterminer la signification du « turnover frequency » (TOF) et expliquer comment retrouver la valeur (203 h^{-1}) fournie par les auteurs.

Q28. Interpréter qualitativement (en une dizaine de lignes maximum) les résultats expérimentaux des figures 5 et 6.

3.B. Complexe du cobalt greffé sur support solide

Un autre dispositif pour la fabrication de dihydrogène par photosynthèse est fondé sur un complexe de cobalt greffé sur support solide (nanotubes de carbone)⁷, noté 9.

La synthèse du complexe du cobalt greffé, dont le début est inspiré d'une publication antérieure⁸, est présentée figure 7 :

⁷ Andreiadis, E., Jacques, P.-A., Tran, P., Leyris, A., Chavarot-Kerlidou, M., Jusselme, B., Matheron, M., Pécault, J., Palacin, S., Fontecave, M., Artero, V., Molecular engineering of a cobalt-based electrocatalytic nanomaterial for H_2 evolution under fully aqueous conditions, *Nat. Chem.*, **2013**, 5, p. 48.

⁸ Ramalingam, K., Raju, N., Nanjappan, P., Nowotnik, D., *Tetrahedron* **1995**, 51, p. 2875.

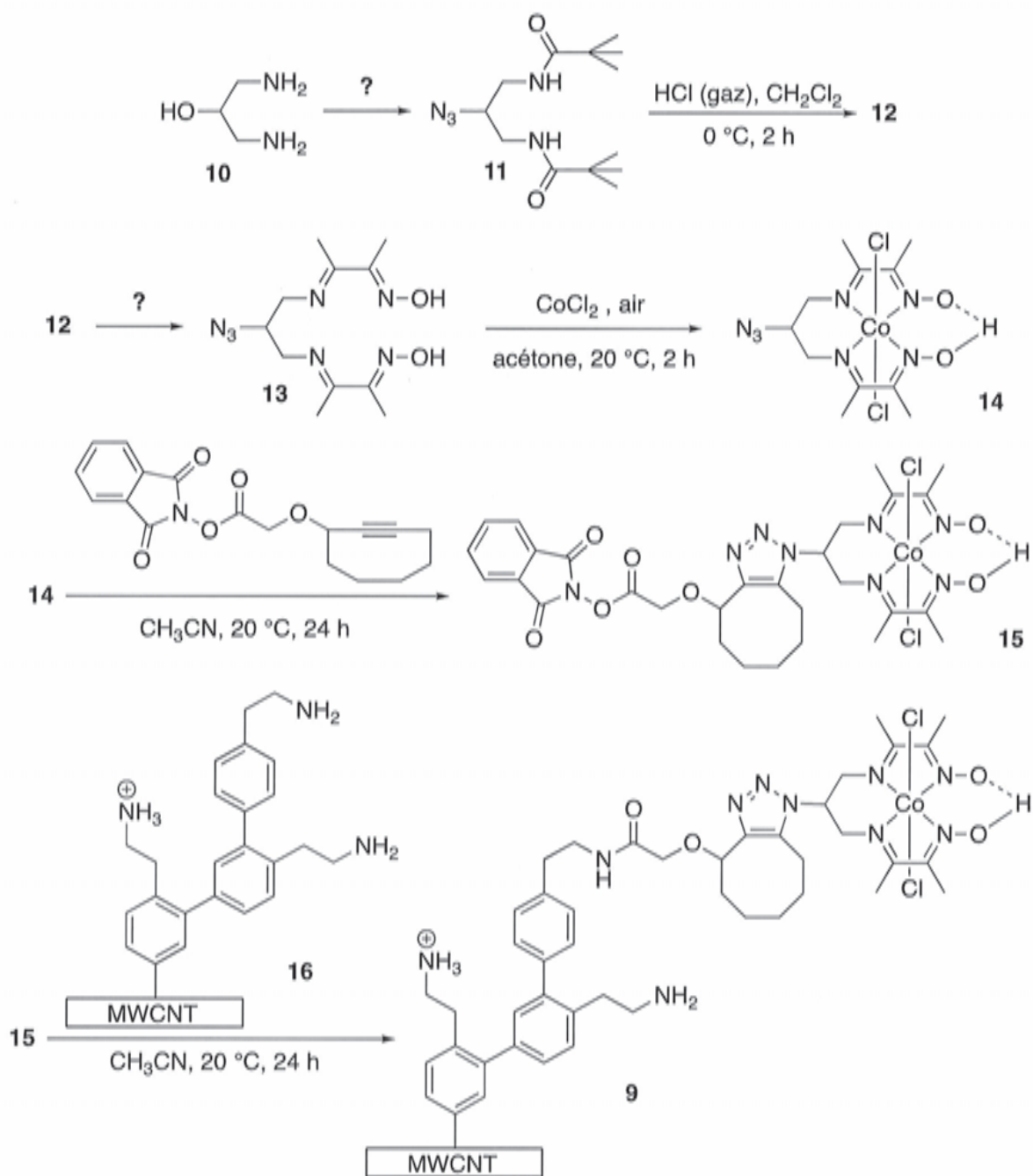


Figure 7 – Synthèse du complexe du cobalt greffé 9.

Q29. Proposer un enchaînement réactionnel pour le passage de **10** à **11** : on demande les réactifs utilisés, mais pas les mécanismes. On pourra utiliser l'azoture de sodium, NaN_3 , dans une des étapes.

12 est un composé ionique à trois atomes de carbone, obtenu par barbotage de chlorure d'hydrogène gazeux dans une solution de **11** dans le dichlorométhane.

Q30. En déduire la structure du composé ionique **12**.

Q31. Proposer les réactifs et conditions opératoires pour passer en une étape de **12** à **13**.

Le complexe **14**, électriquement neutre, est préparé par réaction du ligand **13** avec du chlorure de cobalt (II) dans l'acétone en présence d'un barbotage d'air.

Q32. Interpréter la représentation de la « partie droite » de la molécule **14** dans la figure 7 : « O–H---O ».

Q33. Identifier le rôle du barbotage d'air dans la préparation de **14**.

Le complexe **14** est ensuite greffé en deux étapes sur un nanotube de carbone (« multi-walled carbon nanotube », MWCNT) pour conduire à **9**.

Q34. Analyser brièvement la stratégie de synthèse adoptée par les auteurs pour la préparation de **9** à partir de **10** en termes de chimie verte.

Le matériau **9** ainsi préparé constitue une électrode fonctionnalisée : les électrons nécessaires à la réduction de H^+ en H_2 sont acheminés par les nanotubes vers le catalyseur au cobalt. L'activité de ce matériau est caractérisée par le tracé de courbes densité de courant – potentiel.

Q35. À l'aide d'un schéma et en quelques lignes, rappeler le fonctionnement du dispositif classique permettant le tracé de courbes intensité – potentiel.

Q36. Tracer l'allure d'une courbe intensité – potentiel pour une électrode de platine plongeant dans une solution aqueuse à $pH = 4,5$ dans laquelle barbote du dihydrogène sous pression $p^o = 1,00 \times 10^5$ Pa. Sur le tracé, on précisera les réactions mises en jeu et on fera clairement apparaître le potentiel d'équilibre, dont on déterminera la valeur.

Les auteurs⁷ ont tracé la branche cathodique de la courbe densité de courant – potentiel de l'électrode constituée du nanotube fonctionnalisé par le complexe du cobalt, **9**, plongeant dans un tampon acétique à $pH = 4,5$ (courbe A sur la figure 8, « j CNT / Co »), en la comparant à celle sur le nanotube non fonctionnalisé par le complexe du cobalt, **16**, dans les mêmes conditions (courbe B sur la figure 8, « j CNT »).

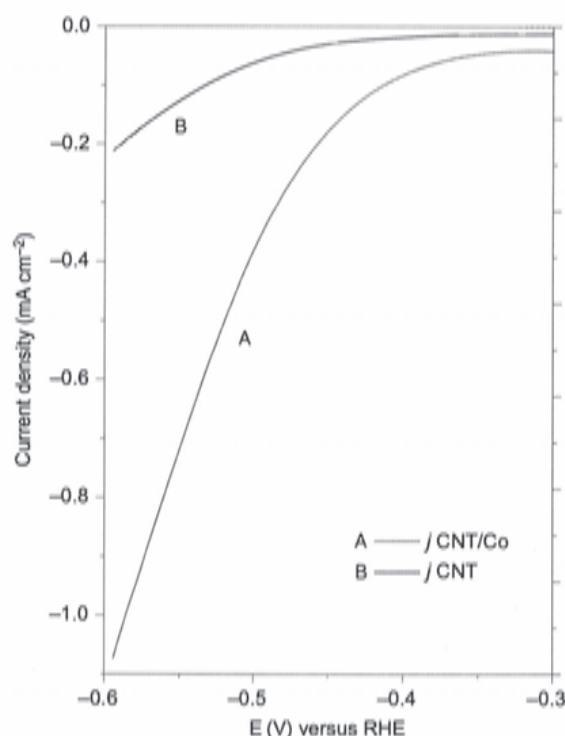


Figure 8 – Courbes densité de courant (en $mA \cdot cm^{-2}$) – potentiel (en V par rapport à une électrode de référence notée RHE) pour le nanotube de carbone fonctionnalisé par le cobalt, **9**, (courbe A) et pour le nanotube de carbone non fonctionnalisé par le cobalt, **16** (courbe B).

Q37. Analyser ces deux courbes et conclure sur l'éventuelle activité catalytique du complexe du cobalt.

Partie 4. Catalyseur pour l'oxydation de l'eau

Des complexes du manganèse ont été étudiés en tant que catalyseurs d'oxydation de l'eau en dioxygène, par analogie avec le cluster au manganèse du système PSII naturel. On s'intéresse dans cette partie aux propriétés du complexe $\text{Mn}(\text{PaPy}_3)(\text{NO}_3)^+$, noté **17** (figure 9), à partir des résultats d'une étude⁹ publiée en 2013 sur la catalyse de l'oxydation de l'eau par l'oxone (mélange de KHSO_4 , K_2SO_4 et KHSO_5). Le ligand PaPy_3^- est issu de la molécule PaPy_3H de structure donnée en figure 9.

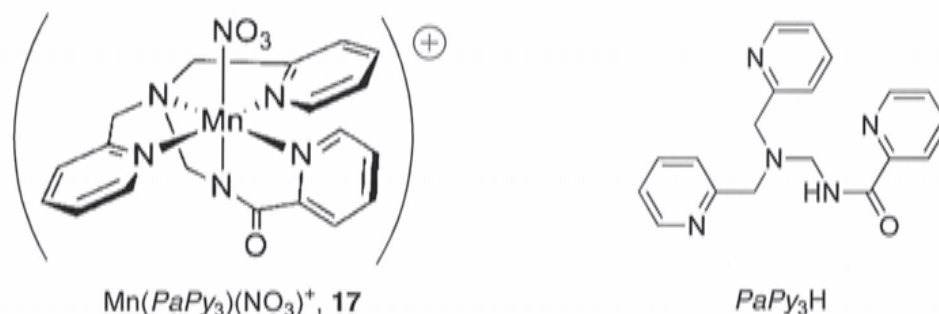


Figure 9 – Structures du complexe $\text{Mn}(\text{PaPy}_3)(\text{NO}_3)^+$, noté **17**, et de PaPy_3H .

Le complexe **17** solide (associé au contre-anion perchlorate) est vert et on constate que lors de sa dissolution dans l'eau, il conduit à une solution orange. En effet, dans le complexe **17**, le ligand nitrate est assez labile et peut facilement être remplacé par une molécule d'eau, pour conduire au complexe $\text{Mn}(\text{PaPy}_3)(\text{OH}_2)^{2+}$, diacide de bases conjuguées successives $\text{Mn}(\text{PaPy}_3)(\text{OH})^+$ et $\text{Mn}(\text{PaPy}_3)\text{O}$. Par ailleurs, en milieu trop acide ($\text{pH} < 2$), cette solution se décolore totalement ; en milieu trop basique ($\text{pH} > 11$), on observe la formation d'une suspension solide brune.

Q38. Proposer des formules de Lewis plausibles pour les ions nitrate, hydrogénosulfate et hydrogénopersulfate (HSO_5^-).

Une méthode classique de détermination du $\text{p}K_a$ du couple où l'acide et/ou la base sont colorés (typiquement un indicateur coloré) consiste en l'étude de son absorbance en fonction du pH. À une longueur d'onde donnée, on note :

- A_1 l'absorbance d'une solution (1) de concentration C_0 d'un indicateur coloré exclusivement sous sa forme acide notée InH
- A_2 l'absorbance d'une solution (2) de même concentration C_0 de l'indicateur coloré exclusivement sous sa forme basique notée In^-
- A_3 l'absorbance d'une solution (3) contenant In^- à concentration $\alpha \cdot C_0$ et InH à concentration $(1 - \alpha) \cdot C_0$ (avec $0 < \alpha < 1$, dans la « teinte sensible » de l'indicateur)

Q39. Montrer que le pH de la solution (3) est donné par la relation suivante :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{A_1 - A_3}{A_3 - A_2} \right)$$

⁹ Young, K., Takase, M., Brudvig, G., An Anionic N-Donor Ligand Promotes Manganese-Catalyzed Water Oxidation, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, p. 7615.

La mesure du pH de la solution dans la teinte sensible permet donc de déterminer le pK_a du couple. Dans le cas du complexe du manganèse étudié, la situation est compliquée par la présence de deux acidités (donc deux pK_a à déterminer) et par la décomposition du complexe en milieu très acide et très basique. Une autre méthode de détermination des pK_a consiste à utiliser le fait¹⁰ que les pK_a sont les pH des points d'inflexion de la courbe donnant l'absorbance d'une solution d'indicateur coloré de concentration constante en fonction de son pH.

Q40. En utilisant l'évolution des proportions d'un acide et d'une base conjugués en fonction du pH, justifier que les points d'inflexion de la courbe donnant l'absorbance de la solution en fonction de son pH ont pour abscisse les pK_a . Aucun calcul n'est demandé à cette question, il est juste attendu une justification qualitative et succincte mais précise.

Les auteurs⁹ ont fait varier le pH de la solution de $Mn(PaPy_3)(OH_2)^{2+}$ entre 2,0 et 10,5 et tracé la dérivée ($dA/d(pH)$) de son absorbance par rapport au pH, pour différentes longueurs d'onde. Le résultat obtenu est fourni figure 10 (ci-dessous et en Annexe 2 en couleurs).

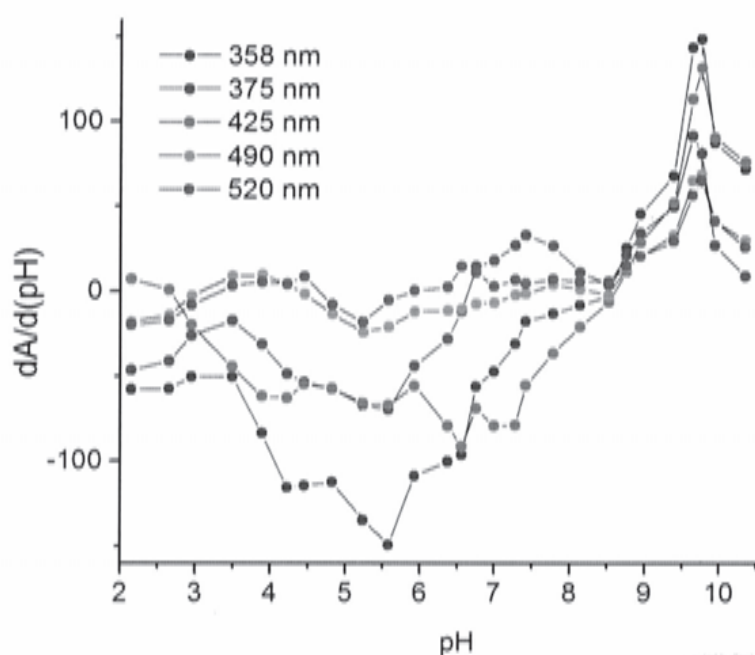


Figure 10 – Tracé de la dérivée de l'absorbance d'une solution aqueuse contenant initialement $Mn(PaPy_3)(OH_2)^{2+}$ par rapport au pH ($dA/d(pH)$) en fonction du pH, pour cinq longueurs d'onde.

Q41. En déduire les deux pK_a successifs de $Mn(PaPy_3)(OH_2)^{2+}$ et commenter la précision de ces déterminations.

Q42. Proposer des interprétations plausibles à la décomposition de $Mn(PaPy_3)(OH_2)^{2+}$ en milieu très acide et à l'apparition d'une suspension brune en milieu très basique.

Les propriétés catalytiques du complexe **17** sont étudiées sur la réaction d'oxydation de l'eau par l'ion hydrogénopersulfate (HSO_5^-) catalysée par le complexe $Mn(PaPy_3)(NO_3)^+$, **17**, en suivant la quantité de dioxygène formée au cours de la transformation.

Q43. Proposer une équation de réaction plausible pour cette réaction.

¹⁰ Irving, H., Rossotti, H.-S., Harris, G., The Determination of Dissociation Constants of Dibasic Acids, *Analyst (Cambridge, U.K.)*, 1955, 80, p. 83.

Les auteurs constatent que, toutes choses égales par ailleurs, le logarithme de la vitesse initiale de formation de dioxygène est une fonction affine du logarithme de la concentration en complexe du manganèse **17**, avec une pente « $1,1 \pm 0,2$ ».

Q44. Indiquer l'information cinétique que l'on peut déduire de cette observation.

Pour une concentration en complexe du manganèse **17** de $32 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à température fixée à 298 K, les auteurs ont déterminé la vitesse initiale v_0 en quantité de dioxygène formé par mole de manganèse et par heure ($\text{mol}\cdot\text{mol}(\text{Mn})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) pour différentes concentrations de HSO_5^- . Les résultats sont indiqués dans le Tableau 1, où les concentrations en HSO_5^- sont exprimées en millimoles par litre ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$).

$C(\text{HSO}_5^-) / \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	30	50	100	120	180	250
$v_0 / \text{mol}\cdot\text{mol}(\text{Mn})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	19	26	32	36	37	41

Tableau 1 – Vitesses initiales v_0 de formation du dioxygène en fonction de la concentration en HSO_5^- , pour une concentration en complexe **17** de $32 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à 298 K.

Q45. Montrer que les résultats du tableau 1 permettent d'exclure un ordre initial « simple » pour l'ion HSO_5^- .

Un modèle classique de catalyse est le mécanisme de Michaelis – Menten représenté figure 11, où S représente le réactif subissant la transformation (HSO_5^- en l'occurrence), Cat le catalyseur, introduit à la concentration totale notée C_0 , $S-Cat$ est un intermédiaire réactionnel très réactif, P le produit de la réaction.

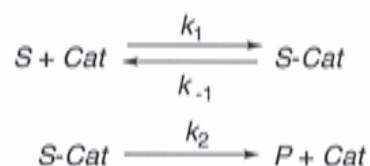


Figure 11 – Mécanisme de Michaelis – Menten.

Q46. En utilisant, entre autres, une relation liée à la conservation de la concentration totale du catalyseur, montrer que la vitesse de formation v de P peut s'exprimer :

$$v = \frac{v_{max} \cdot [S]}{K_M + [S]}$$

Expliciter les expressions de v_{max} et K_M en fonction des paramètres du modèle mécanistique de Michaelis – Menten.

Q47. Vérifier que la modélisation de Michaelis – Menten est cohérente avec les résultats expérimentaux du Tableau 1 et déterminer les paramètres v_{max} et K_M pour cette expérience.

Une étude antérieure¹¹ sur l'oxydation de l'eau par l'ion hydrogénopersulfate catalysée par le complexe $(terpy)(\text{H}_2\text{O})\text{Mn}(\text{O})_2\text{Mn}(\text{OH}_2)(terpy)^{3+}$, qu'on notera **18**, avait conduit à $v_{max} = 2\,400 \text{ mol}\cdot\text{mol}(\text{Mn})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, toutes choses égales par ailleurs.

Q48. Commenter les efficacités catalytiques respectives de **17** et de **18**.

L'étude⁹ a également comparé le complexe du manganèse **17** avec les complexes **19**, $\text{Mn}(\text{N4Py})(\text{OTf})^+$, et **20**, $\text{Mn}(\text{PY}_5)(\text{OH}_2)^{2+}$, de structures indiquées figure 12. De façon

¹¹ Limburg, J., Vrettos, J., Chen, H., de Paula, J., Crabtree, R., Brudvig, G., Characterization of the O_2 -Evolving Reaction Catalyzed by $[(terpy)(\text{H}_2\text{O})\text{Mn}^{\text{III}}(\text{O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{OH}_2)(terpy)](\text{NO}_3)_3$, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 423.

analogue à **17**, après substitution d'un ion triflate par une molécule d'eau, **19** peut facilement conduire à $\text{Mn}(\text{N4Py})(\text{OH}_2)^{2+}$.

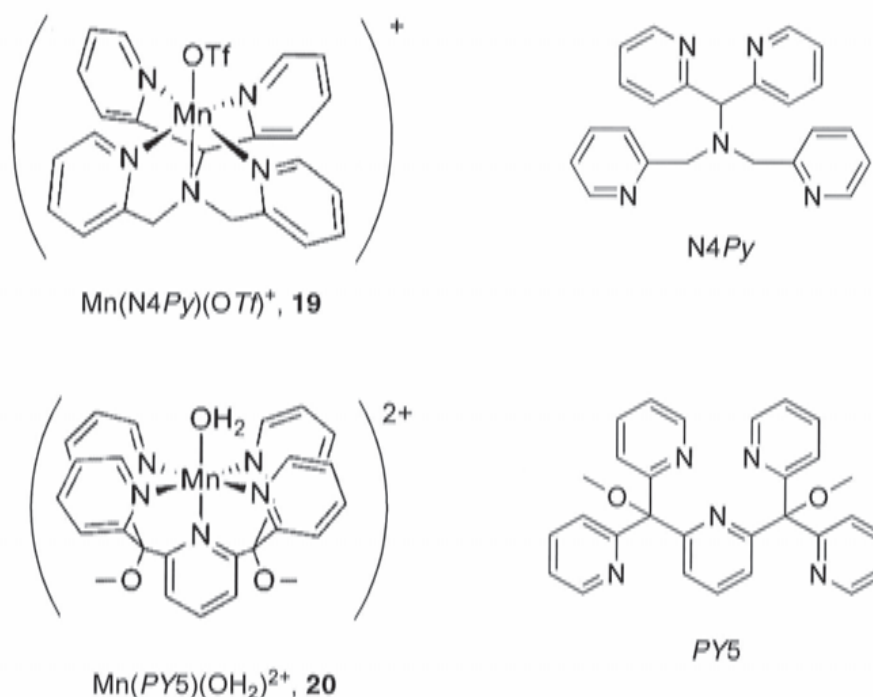


Figure 12 – Structure des complexes du manganèse **19** et **20** et des ligands N4Py et PY5 (*TfO*⁻ désigne l'ion triflate, $\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_3^-$).

Les auteurs constatent que les complexes **19** et **20** sont des catalyseurs beaucoup moins efficaces que **17**. Ils expliquent cette observation par un effet σ -donneur du ligand PaPy_3^- de **17** plus marqué que celui des ligands N4Py et PY5 présents respectivement dans **19** et **20** (et de structures données figure 12) : cet effet permettrait de davantage stabiliser des états d'oxydation élevés du manganèse nécessaires pour la formation de la liaison O–O du dioxygène.

Q49. Expliquer, à l'aide d'un raisonnement orbitalaire, que PaPy_3^- a un effet σ -donneur plus fort que N4Py et PY5.

Q50. Justifier que cet effet σ -donneur plus marqué permet de stabiliser les états d'oxydation élevés du manganèse et pourquoi ces états d'oxydation élevés favorisent la formation de la liaison O–O.

Annexe 1 : données

Constantes fondamentales

Constante de Planck : $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

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

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

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Charge élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

Données thermodynamiques, à 298 K

Enthalpies molaires standard de formation ($\Delta_f H^\circ$) et entropies molaires standard (S°) de constituants physicochimiques (« $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ » désigne le glucose)

	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (s)	H_2O (liq)	CO_2 (g)	O_2 (g)	H_2 (g)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-1273,3	-285,8	-393,5		
$S^\circ / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	212,1	70,0	213,8	205,2	130,7

Potentiels standard d'oxydoréduction, à 298 K

$E^\circ(\text{H}^+ (\text{aq}) / \text{H}_2 (\text{g})) = 0,00 \text{ V}$ $E^\circ(\text{O}_2 (\text{g}) / \text{H}_2\text{O} (\text{liq})) = 1,23 \text{ V}$

$E^\circ(\text{Asc} (\text{aq}) / \text{AscH}_2 (\text{aq})) = 0,40 \text{ V}$ où AscH_2 désigne l'acide ascorbique

Déplacements chimiques δ approximatifs de quelques protons en RMN ^1H

R désigne un groupe alkyle ; Ar un groupe phényle, éventuellement substitué ; CO le groupe carbonyle

CH_3		CH_2		CH	
proton	δ / ppm	proton	δ / ppm	proton	δ / ppm
$\text{H}_3\text{C}-R$	0,8 – 1,0	$R_2\text{CH}_2$	1,2 – 1,5	$R_3\text{CH}$	1,4 – 1,7
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}$	1,2 – 1,7	$R-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}$	1,8 – 2,0	$Ar-\text{H}$	6,0 – 8,5
		$R-\text{CH}_2-\text{CO}-R$	2,1 – 2,7		
		$R-\text{CH}_2-\text{O}$	3,5 – 4,2		
		$R-\text{CH}_2-\text{S}$	2,6 – 3,4		

Tableau périodique des éléments

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 H hydrogen 1.008	2 He helium 4.0026	3 Li lithium 6.941	4 Be beryllium 9.0122	5 B boron 10.811	6 C carbon 12.011	7 N nitrogen 14.007	8 O oxygen 15.999	9 F fluorine 18.998	10 Ne neon 20.180	11 Na sodium 22.990	12 Mg magnesium 24.305	13 Al aluminum 26.982	14 Si silicon 28.086	15 P phosphorus 30.974	16 S sulfur 32.06	17 Cl chlorine 35.453	18 Ar argon 39.948	19 K potassium 39.098	20 Ca calcium 40.078	21 Sc scandium 44.956	22 Ti titanium 47.88	23 V vanadium 50.942	24 Cr chromium 51.996	25 Mn manganese 54.938	26 Fe iron 55.845	27 Co cobalt 58.933	28 Ni nickel 58.693	29 Cu copper 63.546	30 Zn zinc 65.38	31 Ga gallium 69.723	32 Ge germanium 72.631	33 As arsenic 74.922	34 Se selenium 78.96	35 Br bromine 79.904	36 Kr krypton 83.796	37 Rb rubidium 85.468	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.906	40 Zr zirconium 91.224	41 Nb niobium 92.906	42 Mo molybdenum 95.94	43 Tc technetium	44 Ru ruthenium 101.07	45 Rh rhodium 102.91	46 Pd palladium 106.42	47 Ag silver 107.87	48 Cd cadmium 112.41	49 In indium 114.82	50 Sn tin 118.71	51 Sb antimony 121.76	52 Te tellurium 127.6	53 I iodine 126.905	54 Xe xenon 131.29	55 Cs cesium 132.91	56 Ba barium 137.33	57 Fr francium	58 Ce cerium 140.12	59 Pr praseodymium 140.91	60 Nd neodymium 144.24	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.36	63 Eu europium 151.96	64 Gd gadolinium 157.25	65 Tb terbium 158.93	66 Dy dysprosium 162.50	67 Ho holmium 164.93	68 Er erbium 167.26	69 Tm thulium 168.93	70 Yb ytterbium 173.05	71 Lu lutetium 174.967	72 Hf hafnium 178.49	73 Ta tantalum 180.95	74 W tungsten 183.84	75 Re rhenium 186.21	76 Os osmium 190.23	77 Ir iridium 192.22	78 Pt platinum 195.08	79 Au gold 196.97	80 Hg mercury 200.59	81 Tl thallium 204.38	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 208.98	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon	87 Fr	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium 101.07	105 Db dubnium 102.10	106 Sg seaborgium 106.10	107 Bh bohrium 107.0	108 Hs hassium 108.0	109 Mt meitnerium 108.1	110 Ds darmstadtium 108.1	111 Rg roentgenium 108.1	112 Cn copernicium 112.0	113 Nh nihonium 113.0	114 Fl flerovium 114.0	115 Mc moscovium 115.0	116 Lv livermorium 116.0	117 Ts tennessine 117.0	118 Og oganesson

Key:
atomic number
Symbol
name
atomic mass (weight)
standard atomic weight



INTERNATIONAL UNION OF
PURE AND APPLIED CHEMISTRY

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 28 November 2016.
Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

Annexe 2 : figures 2 et 10 en couleurs

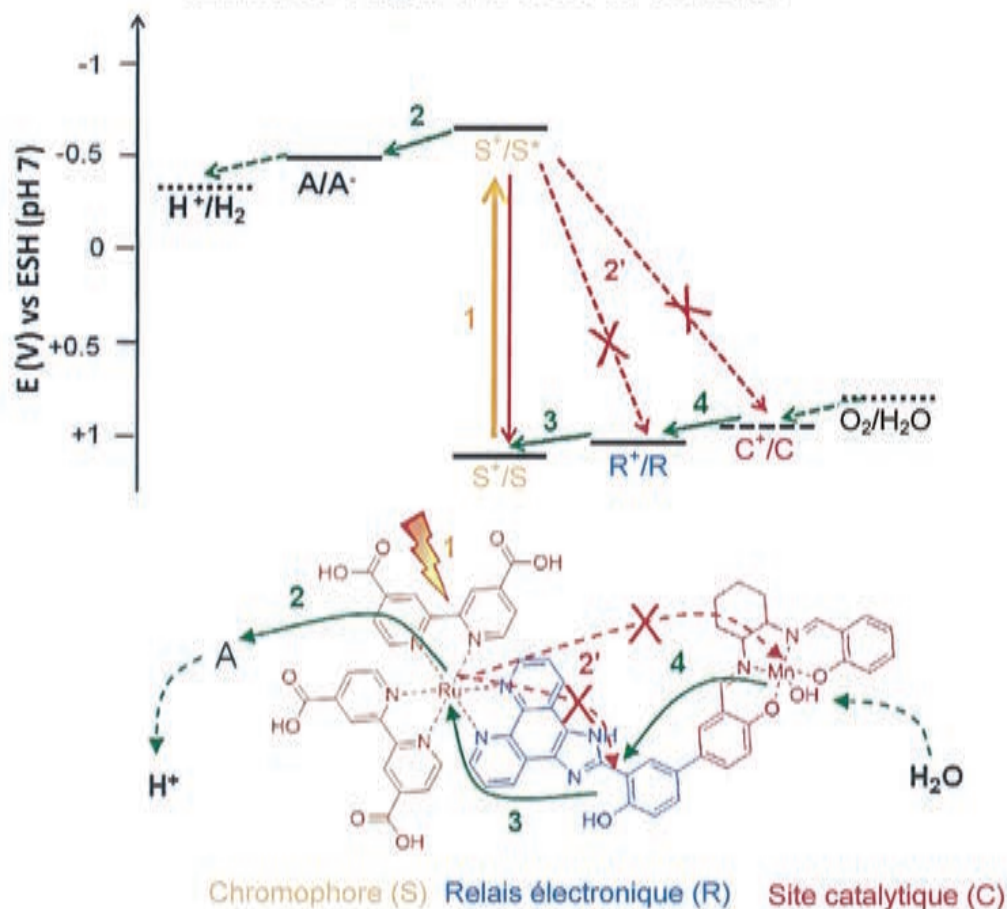


Figure 2 – Schéma énergétique simplifié (en haut) et séquences (en bas) du transfert d'électron photoinduit d'un photocatalyseur moléculaire pour l'oxydation de l'eau en dioxygène.

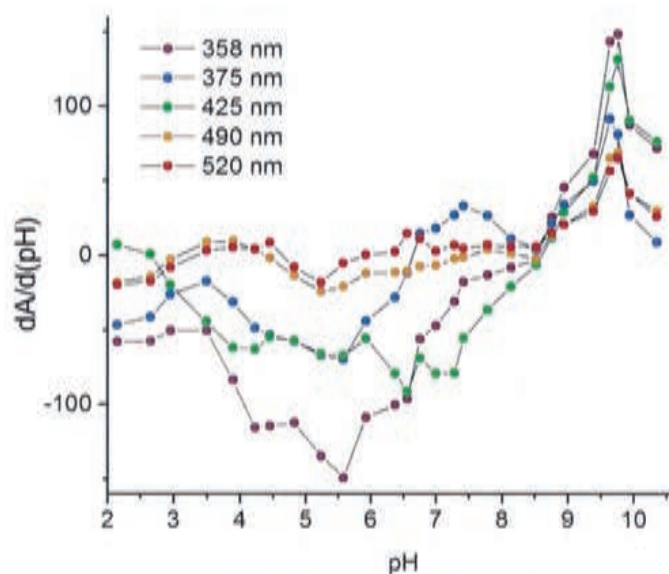


Figure 10 – Tracé de la dérivée de l'absorbance d'une solution aqueuse contenant initialement $\text{Mn}(\text{PaPy}_3)(\text{OH}_2)^{2+}$ par rapport au pH ($dA/d(\text{pH})$) en fonction du pH, pour cinq longueurs d'onde.

PARTIE À DOMINANTE PHYSIQUE

AUTOUR DES ÉMAUX À LUSTRE MÉTALLIQUE

Dès le IX^{ème} siècle, en Mésopotamie, apparaît un nouveau type d'émail sur les poteries, caractérisé par des couleurs iridescentes – reflets métalliques changeant avec l'angle d'observation. Ce type de glaçure (l'autre nom de l'émail, *glaze* en anglais) présente un lustre métallique. Ce n'est que grâce aux moyens modernes d'investigation scientifique, et aux progrès de la compréhension des résonances des nanoparticules métalliques qu'au cours des années 2000 on a pu multiplier les études sur le sujet. Les propriétés optiques de ces émaux font intervenir une physique très riche, qui n'est pas encore parfaitement comprise étant donné la complexité de ces structures. Et les méthodes de fabrication ont hélas été perdues, même si la fabrication de ces émaux (*lusterware* en anglais désigne de telles poteries) a connu un renouveau au XIX^{ème} siècle. Des études récentes permettent cependant de se faire une idée des techniques de base utilisées il y a plus d'une dizaine de siècles...

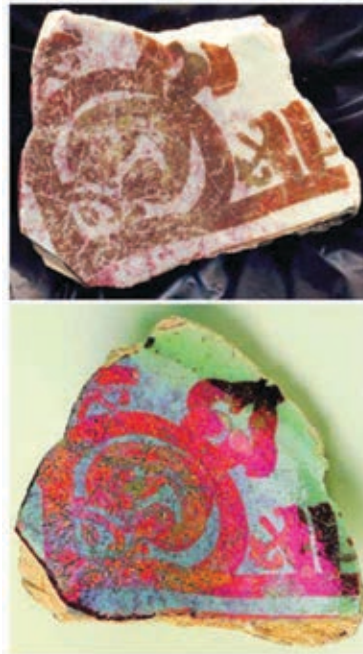


FIGURE 1 – Vue d'une poterie émaillée du XII^{ème} siècle, passant d'un marron (en haut, incidence quelconque) au rose en réflexion spéculaire (en bas).

Table des matières

I Propriétés optiques

- I.1 Particules nanométriques
- I.2 Particules de taille plus importante
- I.3 Réflexion spéculaire

II Étude du procédé de fabrication

Formulaire et données

Opérateurs en coordonnées sphériques

$$\vec{\text{grad}} f = \frac{\partial f}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta} \vec{e}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial f}{\partial \phi} \vec{e}_\phi$$

$$\text{div} \vec{A} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 A_r)}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta A_\theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial A_\phi}{\partial \phi}$$

$$\begin{aligned} \vec{\text{rot}} \vec{A} = \frac{1}{r \sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta A_\phi) - \frac{\partial A_\theta}{\partial \phi} \right) \vec{u}_r + \left(\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial A_r}{\partial \phi} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r A_\phi) \right) \vec{u}_\theta \\ + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} (r A_\theta) - \frac{\partial A_r}{\partial \theta} \right) \vec{u}_\phi \end{aligned}$$

Constantes fondamentales et grandeurs physiques

Constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Constante de Boltzmann : $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

Charge élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

Masse de l'électron : $m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Permittivité du vide : $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$

Perméabilité du vide : $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$

Constante universelle de gravitation : $G = 6,67 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$

Constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

DOCUMENT

Extraits de "Nanoparticles in Ancient Materials : The Metallic Lustre Decorations of Medieval Ceramics", par Philippe Sciau, chapitre de l'ouvrage "The delivery of nanoparticles" publié en Open Access chez IntechOpen (2012).

Optical properties

Since the discovery of their astonishing colorimetric properties, several studies have sought to model the optical behaviour of lustre decorations. Olivier Bobin was the first to carry out a theoretical investigation of optical properties of lusterware and thus to prove the role of the surface phasmon resonance of silver and/or copper nanocrystals in the colouring process (Bobin, Schvoerer et al. 2003). [...] In the modelling of the size effect on the surface plasmon resonance, two regimes are usually distinguished depending on the nanoparticle size range (Garcia 2011). For the small particles (smaller than light wavelength i.e. with a radius up to 50 nm), the particle can be properly described by a dielectric dipole (Dance 2002). The size variation affects mainly the width and the intensity of the resonance band. On the other hand, the resonance wavelength is only slightly shifted. For the larger particles with a size comparable to the wavelength i.e. with a radius superior or equal to 50 nm, the dipole approximation is not sufficient and multipolar terms must be added leading to the splitting of the resonance band into several peaks : two peaks for quadrupole, three peaks for an octopole, etc ... (Kreibig

et al. 1987). The metallic particles present in the lustreware are seldom superior to 50 nm in radius (cf. § 2.2); also the dipole approximation is sufficient to describe the surface plasmon resonance (Goldberg et al. Nash 2000).

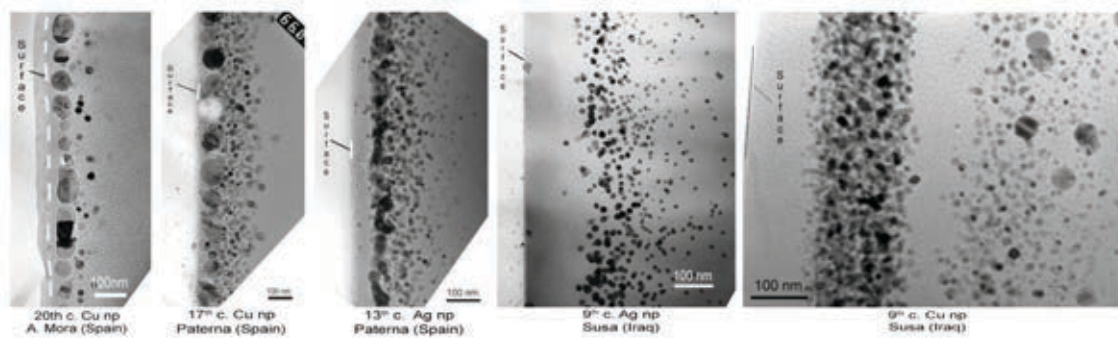


FIGURE 2 – A selection of bright field TEM images of various lustres from Mesopotamia (right) to Spain (left). More details can be found in the references (Chabanne 2005) and (Mirguet, Roucau et al. 2009).

The first model taking into account the interference phenomena was proposed by Vincent Reillon (Reillon & Berthier 2006). However, the modelling of such a complex system was not easy and it was only recently that a model integrating all phenomena (surface plasmon absorption, interference and scattering) was published (Reillon 2008; Reillon et al. 2010). From this model, it is now possible to correctly simulate the reflection spectra recorded as well in the specular direction as in the scattering directions. The evolution of the colour between the specular and the diffusion directions can be perfectly calculated. Thus, the key parameters determining colour behaviour are (Lafait, Berthier et al. 2009) :

- in the specular direction, interference phenomena play a major role with the key parameters being the number of layers, the optical index and the thickness of each layer,
- in the scattering cone, plasmon absorption is predominant and the key parameters are the kind of metal, the metal volume fraction, the particle size and shape, and the glass matrix composition,
- in the intermediate cone, there is a transition between a coherent component (dominant close to the specular direction) and a scattered incoherent component (dominant close to the scattering cone).

The colour behaviour of lustre is schematized in figure 3. [...]

Manufacturing process

Lustre decorations were obtained by applying a mixture of a paint, which contained copper and silver salts, water and more or less vinegar and lye (Traduction : *savon, lessive*), onto a glazed ceramic, which was subsequently annealed in a reducing atmosphere (Batista et al. 2005). Inside the kiln (Traduction : *four*), the raw paint reacted with the glaze surface, and after firing, the remaining paint was washed off, revealing the lustre decoration beneath.[...]

More recently, it has been assumed that the burning of organic residues could be used to control the surface temperature and embedded metal dispersion allowing one to set the final lustre colour in different places of the same item (Mirguet, Fredrickx et al. 2008). The strong temperature gradient arising from the combustion of surface acetate residues could control the self-organization of the metal particles leading to light diffraction. The multilayer particle distribution of lustre could be explained by special firing cycles where repeated heat

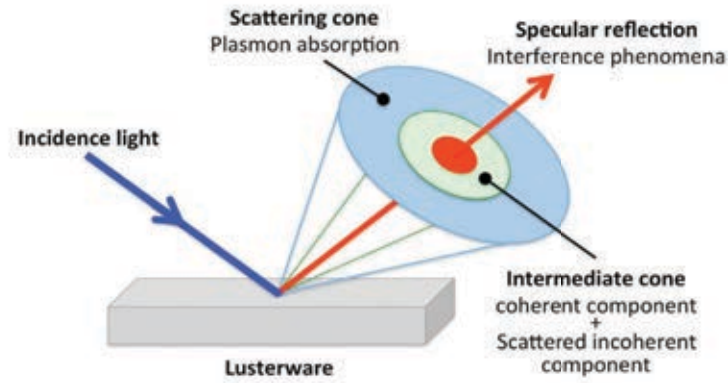


FIGURE 3 – Schematic representation of the light scattered and reflected by a lustre glaze decoration from Reillon’s modelling (Reillon 2008 ; Reillon, Berthier et al. 2010).

flashes provoked by surface organic residue combustion make it possible to control the size, the shape and the distribution of nanoparticles. In several cases, very elongated silver particles (“metal worms”) were observed by TEM. It is particularly well marked in the Fatimid lustre of Figure 2, which shows 3 layers of metal worm particles separated by areas of lower density in nanoparticles.[...]

The elongated shape of silver particles proves that the temperatures close to that of the silver melting point (960°C) were reached. Diffusion-controlled phenomena cannot lead to such worm-shapes. The Melting of metallic silver demonstrates that glaze surface temperatures close to 1000°C were achieved at the peak temperature cycle. This is consistent with an increase in temperature obtained thanks to the combustion of organic residue. Except for some modern replica, worm-shapes were not observed for copper particles, which indicated that the melting point of copper (1080°C) was not reached.



I Propriétés optiques

Cette première partie étudie les deux régimes de résonance, identifiés dans la publication, des nanoparticules en fonction de leur taille.

I.1 Particules nanométriques

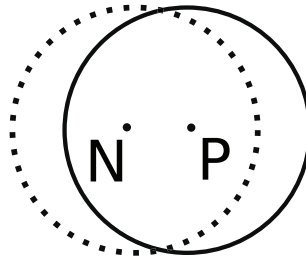


FIGURE 4 – Modélisation d'une nanoparticule métallique comme un gaz d'électrons (sphère en pointillés, centrée en N) et une sphère uniformément chargée représentant le reste de la nanoparticule (sphère en traits pleins, centrée en P).

On peut modéliser une particule sphérique de rayon inférieur à 50 nm par une sphère de rayon R uniformément chargée positivement centrée en P d'une part et, d'autre part, un gaz d'électrons chargé négativement ayant la même forme et centré en N. On note n la densité d'électrons par unité de volume dans le métal. On supposera P immobile dans toute la suite.

1. La densité volumique n d'électrons est telle que la neutralité électrique globale de la particule est vérifiée. Exprimer la densité volumique de charges positives, ρ .
2. On considère tout d'abord la sphère chargée positivement, seule. Donner la relation qui lie la densité volumique de charge ρ au champ électrique. Par des arguments de symétrie, préciser la direction de ce champ noté \vec{E}_1 . Exprimer le champ $\vec{E}_1(\vec{r})$ à l'intérieur de la sphère ($r < R$) en fonction de n , r et des constantes fondamentales, par la méthode de votre choix.
3. La force qui s'exerce sur le gaz d'électrons est égale à la force qui s'exercerait sur une charge électrique ponctuelle Q placée au centre du nuage en N. Exprimer Q , la charge totale du nuage d'électrons. On définit $\vec{d} = \vec{PN}$, le vecteur indiquant la position du centre du nuage par rapport au centre de la sphère chargée positivement et supposée immobile. Exprimer la force s'exerçant sur le gaz d'électrons en fonction de R , n , \vec{d} et des constantes fondamentales.
4. La particule est placée dans le champ d'une onde électromagnétique incidente. On note $\vec{E}_2(t)$ le champ électrique supposé homogène de cette onde à l'échelle de la particule. Exprimer la masse totale du gaz d'électrons libres. On suppose là encore que la force supplémentaire s'exerçant sur ce gaz est celle qu'exercerait un champ \vec{E}_2 sur une particule de charge Q placée en N. En appliquant au gaz d'électrons une loi de la mécanique, établir l'équation différentielle vérifiée par \vec{d} dans ces conditions.
5. Montrer que l'équation obtenue est celle d'un oscillateur harmonique forcé, dont on exprimera la fréquence propre en fonction de n et des constantes fondamentales. Cette fréquence propre, qui est aussi dans notre modèle la fréquence de résonance, dépend-elle de la taille de la particule? Commenter.

6. En régime sinusoïdal permanent, on associe une grandeur complexe aux différentes grandeurs physiques variant sinusoïdalement.
On posera $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ et $\vec{d} = \vec{d}_0 e^{-i\omega t}$. Déterminer la relation qui lie \vec{d}_0 à \vec{E}_0 .
7. Expliquer pourquoi on peut considérer que chaque nanoparticule se comporte comme un dipôle oscillant et préciser son moment dipolaire \vec{p} .
8. Si on considère une densité électronique de $n = 6,798 \times 10^{28}$ électrons par m^3 , donner la longueur d'onde et le domaine du rayonnement auxquels on peut s'attendre à avoir la résonance de la nanoparticule. Les résultats du modèle sont-ils cohérents avec les observations expérimentales décrites dans le document ?

I.2 Particules de taille plus importante

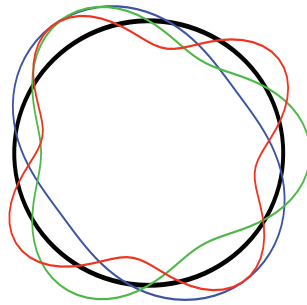


FIGURE 5 – Schématisation de la façon dont les électrons, considérés comme des ondes dans le modèle de De Broglie, peuvent être imaginés quand ils sont sur une orbite (en noir) du modèle de Bohr de l'atome.

Le document indique que si ce modèle est suffisant pour la majorité des émaux comportant des particules métalliques, il existe cependant d'autres modèles permettant d'expliquer l'apparition d'autres résonances. À la surface d'un métal peut en effet se propager une onde de surface appelée *plasmon de surface*. Ce plasmon possède une longueur d'onde effective $\lambda_{\text{sp}} = \frac{\lambda_0}{n_{\text{sp}}}$ où λ_0 est la longueur d'onde de la lumière dans le vide à la fréquence ν considérée et n_{sp} est appelé indice effectif de l'onde de surface. On essaie, dans cette partie, de montrer le lien conceptuel qu'il peut y avoir entre le modèle de l'atome de Bohr et les résonances de la nanoparticule.

9. Rappeler le lien entre la quantité de mouvement d'un électron et la longueur d'onde qu'on peut lui associer dans la théorie de De Broglie.
10. Dans le modèle de Bohr de l'atome, on considère que l'électron a une trajectoire circulaire de rayon r_n autour du noyau. Quelle relation, issue d'un raisonnement interférentiel, doit lier le rayon de la trajectoire à la longueur d'onde λ de l'onde associée à l'électron dans ce cas ? Montrer que cette condition revient à supposer que le moment cinétique de l'électron autour du noyau est alors quantifié.
11. Exprimer la célérité du plasmon de surface en fonction de λ_0 , ν et n_{sp} et justifier rapidement, par analogie, l'appellation d'indice effectif donnée à n_{sp} .
12. Dans le cas de l'atome de Bohr, c'est un raisonnement interférentiel le long de la trajectoire circulaire qui fait apparaître une quantification. Quand les particules métalliques considérées ont un rayon suffisamment grand, on peut faire le même type de raisonnement avec le plasmon de surface. Expliquer pourquoi cela permet de conclure à l'existence de résonances d'ordre plus élevé, qui peuvent être, comme l'indique le document,

quadrupolaires ou même octopolaires. On peut donner par exemple la relation qu'on peut supposer, par analogie, entre le rayon de la particule, la longueur d'onde dans le vide et l'indice effectif du plasmon de surface.

I.3 Réflexion spéculaire

La présence des nanoparticules a deux conséquences. D'une part, elles absorbent et diffusent la lumière, donnant une teinte caractéristique dans des directions autres que la direction spéculaire (voir figure 1, en haut). Dans le cas des nanoparticules de cuivre, cette teinte est marron ou rougeâtre. D'autre part, comme les particules se comportent comme des dipôles, une polarisation moyenne apparaît dans le matériau. Pour la lumière, dont la longueur d'onde dans le matériau reste grande devant la taille des particules, une couche de nanoparticules est alors équivalente à une couche d'indice n_{np} plus élevé que l'indice du matériau environnant, dont l'indice est $n_0 = 1,8$. L'indice n_{np} est d'autant plus élevé que la densité volumique de moments dipolaires et donc de nanoparticules est grande.

13. Rappeler les lois de la réflexion (réflexion dite spéculaire) et de la réfraction. La réflexion considérée ici peut-elle être totale ?
14. On considère une onde électromagnétique se propageant dans l'air et arrivant en incidence normale sur le lustre comportant les nanoparticules. Le plan xOy constitue le dioptre, l'onde se propageant suivant l'axe Oz dans le sens des z croissants. On considère que l'onde incidence est polarisée selon un axe que l'on précisera. Écrire la forme du champ incident, de pulsation ω et de vecteur d'onde $k = k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$, en écriture complexe.
15. On note respectivement r et t les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude à l'interface air-milieu d'indice n_{np} , et $k = n_{np}k_0$ le nombre d'onde de l'onde électromagnétique dans le milieu. En utilisant le fait que le champ électrique tangentiel est continu à la traversée de l'interface, et que sa dérivée par rapport à z , la direction de propagation, l'est aussi, montrer que le coefficient de réflexion vaut :

$$r = \frac{1 - n_{np}}{1 + n_{np}}$$

16. En vous appuyant sur le modèle de résonance des plus petites nanoparticules, développé plus haut, expliquer alors pourquoi la réflexion spéculaire est plus intense à la résonance.

En réalité, même si la réflexion sur la première couche de particules est importante, une modélisation plus avancée ferait intervenir des modèles de couches multiples de particules.

II Étude du procédé de fabrication

On modélise le lustre comme un milieu semi-infini à la température $T_0 = 550$ °C. La combustion de résidus organiques porte la température de la surface à $T_1 = 1200$ °C pendant une durée τ relativement courte (flash). On étudie la diffusion thermique dans la partie vitreuse, le gradient de température étant capable d'expliquer la distribution des nanoparticules. Les plus grosses nanoparticules se forment d'autant mieux qu'on s'approche de la température de fusion de l'argent ou du cuivre (voir document). On étudie la montée en température du matériau, période pendant laquelle se forment les nanoparticules.

La géométrie de l'étude est considérée comme unidimensionnelle.

17. Le champ de température $T(x, t)$ obéit à un équation de diffusion de la forme

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (1)$$

dans laquelle $D = \frac{\lambda}{\rho c_p}$ avec $\lambda = 0,84 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ la conductivité thermique du matériau, $\rho = 2,5 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ sa masse volumique, et $c_p = 0,8 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ sa capacité thermique massique à pression constante. Montrer en utilisant l'expression de D , que cette quantité a bien l'unité d'un coefficient de diffusion. Calculer D .

18. On cherche une expression de T de la forme $T(x, t) = T_0 + (T_1 - T_0)f(x^\alpha t^\beta D^\gamma)$. La quantité $x^\alpha t^\beta D^\gamma$, qu'on pourra noter X par la suite est adimensionnée. Donner les relations que doivent satisfaire les coefficients α , β et γ dans ce cas. On prendra $\alpha = 1$ par la suite.
19. Établir l'équation différentielle que doit vérifier f pour que $T(x, t)$ satisfasse l'équation de diffusion. Montrer que $\frac{df}{dX} = Ae^{-\frac{x^2}{4}}$ est bien solution de cette équation.
20. Le profil de température, obtenu après un calcul non demandé, est représenté sur la figure 6 en fonction de la variable réduite X . En utilisant ce graphique et les indications du document, estimer la durée de la combustion et justifier son qualificatif de "flash" dans le cas par exemple du lustre d'Irak du IXème siècle comportant des particules de cuivre.

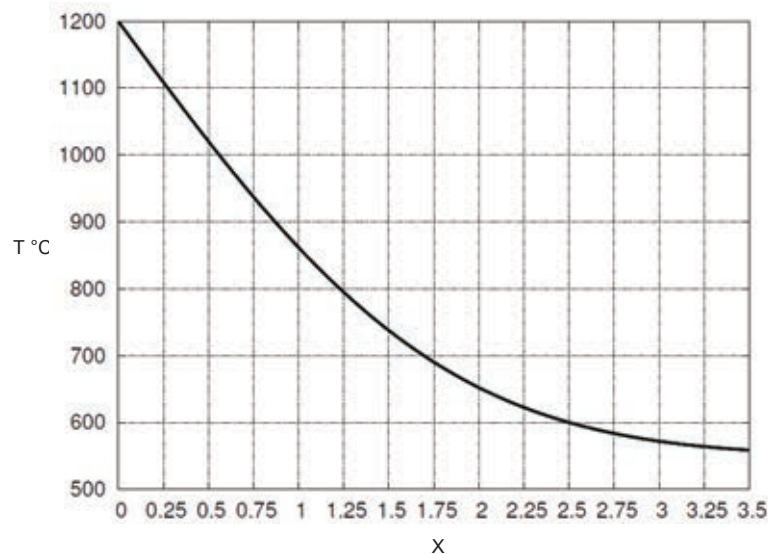


FIGURE 6 – Profil de température en fonction de la variable réduite X .