

EXERCICE 2 commun à tous les candidats (6 points)

(physique-chimie)

Des matériaux pour se protéger du soleil

Certains matériaux peuvent changer de teinte pour limiter l'effet du rayonnement ultraviolet. Ils sont utilisés, par exemple, pour fabriquer des verres de lunettes dont la teinte varie en fonction de la luminosité ou des vitrages protégeant des rayons lumineux. Les phénomènes responsables de ce changement de couleur sont le photochromisme et l'électrochromisme.

L'objectif de cet exercice est d'étudier quelques propriétés de ces deux phénomènes.

Partie A. Le photochromisme

Le photochromisme est la propriété qu'ont certains composés à changer de couleur ou à se colorer sous l'action de radiations, puis à revenir à leur état initial lorsque le rayonnement cesse.

Les verres photochromiques sont à ce jour la principale application du photochromisme. Il s'agit de verres de lunettes ayant la propriété de se teinter en fonction de la quantité de rayonnements ultraviolets à laquelle ils sont soumis. Quand l'exposition aux UV disparaît, les verres retrouvent progressivement leur état clair.

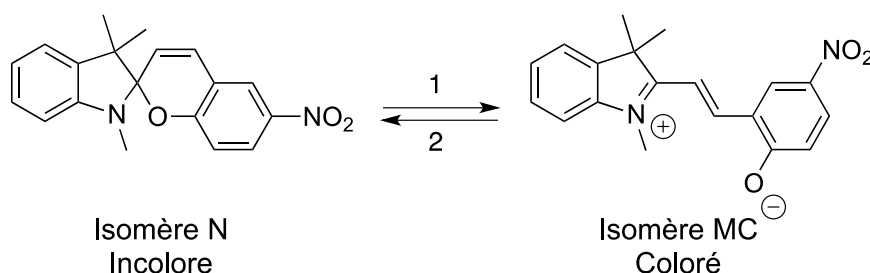


D'après Wikipédia

On se propose d'étudier un composé photochrome de formule brute $C_{19}H_{18}N_2O_3$ connu sous le nom de 6-NO₂-BIPS.

Le 6-NO₂-BIPS possède deux isomères : un isomère N incolore et un isomère coloré appelé mérocyanine MC. Le passage de l'isomère N à l'isomère MC s'effectue par irradiation dans l'ultra-violet. Au cours de cette réaction, une liaison carbone-oxygène est rompue et la configuration d'une double liaison carbone-carbone est modifiée. La forme MC obtenue revient spontanément à la forme N à température ambiante.

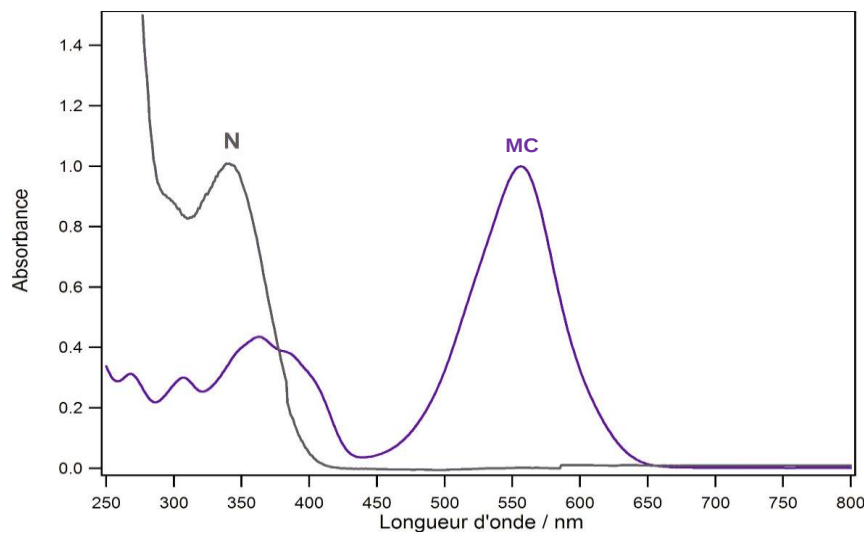
Ces deux réactions sont modélisées par l'équation suivante :



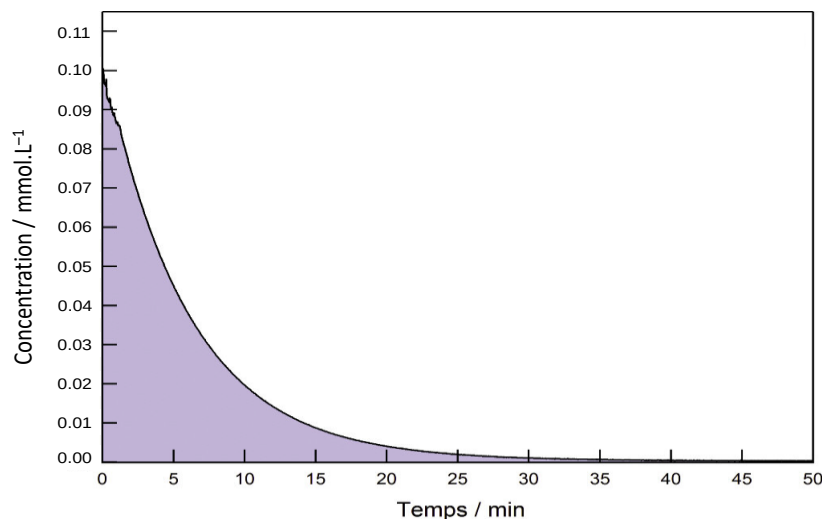
1. Déterminer la configuration de la double liaison carbone-carbone mentionnée dans le texte pour chaque isomère N et MC.

On s'intéresse à la cinétique de la réaction de retour de la forme MC à la forme N, modélisée par le sens 2 de l'équation précédente. On utilise une méthode spectrophotométrique et on effectue le suivi cinétique de la réaction de retour de la forme MC à la forme N à la longueur d'onde $\lambda = 555 \text{ nm}$.

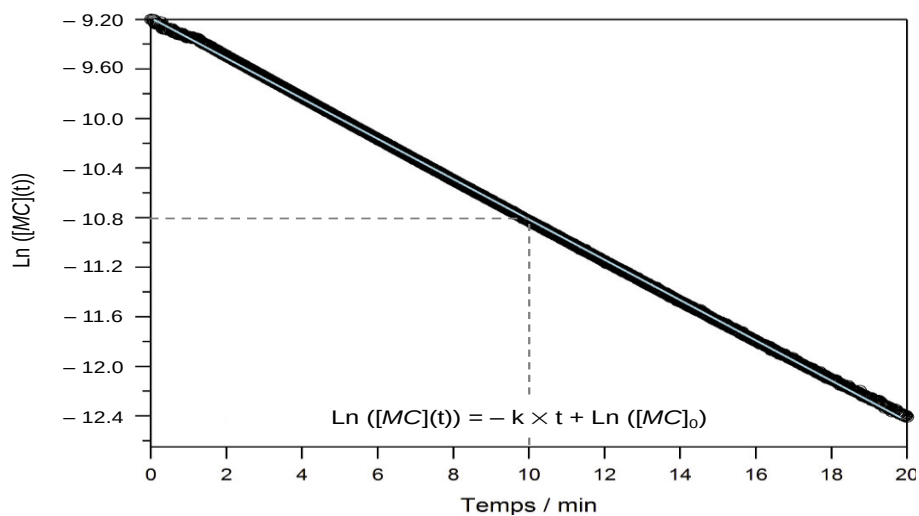
Les documents ci-après donnent le spectre d'absorption des deux isomères du 6-NO₂-BIPS dans un solvant, les résultats expérimentaux du suivi et l'évolution de la concentration de la forme MC du 6-NO₂-BIPS en fonction du temps, à 25 °C.



Spectre d'absorption des deux isomères du 6-NO₂-BIPS dans un solvant

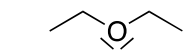


Courbe représentant l'évolution de la concentration de la forme MC du 6-NO₂-BIPS en fonction du temps, à 25 °C

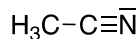


Évolution de $\ln ([MC](t))$ en fonction du temps, $[MC]_0$ représentant la concentration en mérocyanine à l'instant $t = 0$

- Justifier le choix de la longueur d'onde pour cette expérience.
- Les isomères N et MC sont des composés polaires. Déterminer lequel de l'acétonitrile ou de l'éther diéthylique est le solvant le plus judicieux pour effectuer le suivi cinétique.



Éther diéthylique



Acétonitrile

- À partir des résultats expérimentaux, déduire l'ordre de la réaction.
- Donner l'expression de la vitesse de réaction en fonction de la concentration en mérocyanine.
- Établir l'équation de la loi d'évolution de la concentration en mérocyanine [MC] en fonction du temps et de la concentration initiale [MC]₀.
- À partir des données expérimentales, déterminer :
 - la constante de vitesse k de la réaction de retour thermique ;
 - le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Les verres photochromiques actuels mettent environ 1 minute pour s'assombrir complètement et 3 minutes pour s'éclaircir de nouveau.

- Indiquer si le 6-NO₂-BIPS pourrait être un matériau utilisable dans la fabrication de ces verres de lunettes. Justifier.

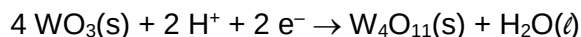
Partie B. L'électrochromisme

L'électrochromisme est la propriété que possèdent certaines substances chimiques de changer de couleur de manière réversible. Ce phénomène peut être interprété à l'aide de l'oxydo-réduction.

Le changement de couleur des matériaux électrochromes est connu depuis le début du XIX^e siècle. En 1815, le suédois Jöns Jacob Berzelius rapportait que le trioxyde de tungstène WO₃(s) de couleur jaune pâle devenait bleu profond lorsqu'il était soumis à un flux de dihydrogène. La couleur observée provient de la formation d'un autre oxyde de tungstène : W₄O₁₁(s).

- Le dihydrogène forme avec les ions hydrogène H⁺ un couple oxydant-réducteur. Écrire la demi-équation électronique associée.

La transformation du trioxyde de tungstène WO₃(s) en l'autre oxyde W₄O₁₁(s) peut être modélisée par la demi-équation électronique suivante :



- Écrire l'équation d'oxydoréduction modélisant la transformation observée par Berzelius.
- Indiquer, en le justifiant, si le trioxyde de tungstène WO₃(s) est oxydé ou réduit lors de l'apparition de la couleur bleue.

On peut aussi provoquer l'électrochromisme en appliquant au matériau une tension électrique durant un temps court. L'application d'une tension électrique engendre la circulation d'un courant électrique permettant le déroulement de réactions d'oxydo-réduction.

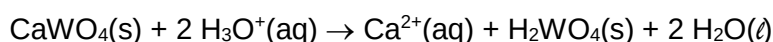


https://chedarchitectes.files.wordpress.com/2017/09/148_lycee-st-catherine_pers-ext-2.jpg?w=880

Ainsi, le trioxyde de tungstène est un matériau électrochrome utilisé pour réaliser des vitrages « intelligents » qui peuvent se teinter sur commande et ainsi bloquer le passage de la lumière. Sous l'action d'un courant électrique, le vitrage, initialement transparent, prend une teinte bleu profond. Si le sens du courant électrique est inversé, la fenêtre s'éclaircit.

Le trioxyde de tungstène peut être extrait de la scheelite (ou tungstate de calcium CaWO_4). Cette opération consiste à dissoudre la scheelite finement broyée dans une solution d'acide chlorhydrique concentré, en excès et à chaud. On obtient l'acide tungstique qui est déshydraté à haute température pour donner le trioxyde de tungstène.

La transformation du tungstate de calcium en acide tungstique H_2WO_4 peut être modélisée par l'équation suivante :



On dispose de deux solutions d'acide chlorhydrique pour réaliser cette transformation chimique :

Solution d'acide chlorhydrique à pH = 1	Solution d'acide chlorhydrique à 6 mol.L ⁻¹
RUBRIQUE 2: Identification des dangers 2.1 Classification de la substance ou du mélange Classification en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008 Substances ou mélanges corrosifs pour les métaux (Catégorie 1), H290 Pour le texte complet des Phrases-H mentionnées dans ce chapitre, voir section 1 2.2 Éléments d'étiquetage Etiquetage en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008 Pictogramme  Mention d'avertissement Attention Mention de danger Peut être corrosif pour les métaux. H290	SECTION 2: Identification des dangers 2.1 Classification de la substance ou du mélange Classification en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008 Substances ou mélanges corrosifs pour les métaux (Catégorie 1), H290 Irritation cutanée (Catégorie 2), H315 Irritation oculaire (Catégorie 2), H319 Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition unique (Catégorie 3), Système re H335 Pour le texte complet des Phrases-H mentionnées dans ce chapitre, voir section 16. 2.2 Éléments d'étiquetage Etiquetage en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008 Pictogramme  Mention d'avertissement Attention Mention de danger Peut être corrosif pour les métaux. H290 Provoque une irritation cutanée. H315 Provoque une sévère irritation des yeux. H319 Peut irriter les voies respiratoires. H335

Extrait des fiches de données de sécurité de l'acide chlorhydrique
www.sigmaaldrich.com

12. Indiquer la solution d'acide chlorhydrique que vous utiliseriez pour transformer 1,0 kg de tungstate de calcium en acide tungstique, en calculant le volume nécessaire de solution et en tenant compte des précautions d'emploi nécessaires.

Donnée : $M(\text{CaWO}_4) = 288 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$