

**ECOLE POLYTECHNIQUE – ESPCI
ECOLE NORMALES SUPERIEURES**

CONCOURS D'ADMISSION 2021

MARDI 13 AVRIL 2021

14h00 - 18h00

FILIERE PC - Epreuve n° 4

CHIMIE A (XEULC)

Durée : 4 heures

***L'utilisation des calculatrices n'est pas
autorisée pour cette épreuve***

Le sujet se compose d'un problème A et d'un problème B totalement indépendants.

Le problème A porte sur la synthèse et l'utilisation de la tétracyclone, un composé de formule brute $C_{29}H_{20}O$ qui est un synthon de base pour de nombreuses espèces organiques et organométalliques. Après la synthèse de la tétracyclone, l'étude se prolonge à celles de plusieurs de ses dérivés : d'abord un macrocycle, l'hexa-*péri*-hexabenzocoronène, puis un dérivé organométallique, le complexe de Shvo, et enfin des dérivés polymères développés pour la synthèse de membranes échangeuses de protons utilisées dans les piles à combustible.

Le problème B traite du recyclage de cellules photovoltaïques. Dix pour cent des panneaux solaires du marché, dits « à couches minces », contiennent des semi-conducteurs complexes composés d'indium, de gallium et de sélénium en particulier. À la différence des panneaux solaires à base de silicium cristallin, recyclables par simple broyage et séparation des différents matériaux (verre, cuivre, silicium), le processus de recyclage des panneaux à couches minces nécessite un traitement électrochimique. Le problème B porte sur la séparation par électrodéposition d'un mélange de cuivre, d'indium et de gallium obtenu après recyclage de panneaux photovoltaïques.

Des données utiles sont rassemblées à la fin de chaque problème. Un tableau périodique des éléments est fourni à la toute fin du sujet.

Problème A

La tétracyclone et quelques dérivés

Un soin particulier est attendu dans l'écriture des mécanismes réactionnels ; les représentations devront être des représentations topologiques et faire apparaître les doublets non liants et les formes mésomères des intermédiaires réactionnels s'il y a lieu. Une représentation simplifiée des molécules ou des ions peut être utilisée dans l'écriture des mécanismes réactionnels ou des équations de réaction mais doit être clairement explicitée.

A.I. Synthèse de la tétracyclone

La synthèse de la tétracyclone **K** (**Figure 1**) peut être initiée à partir du bromobenzène **A** (**Schéma 1**).

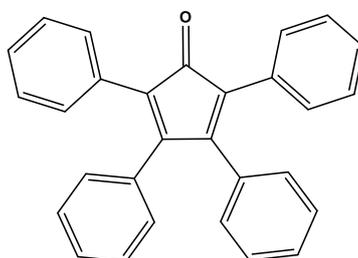


Figure 1. Tétracyclone K

Cinq étapes conduisent à la formation d'un premier synthon **F**.

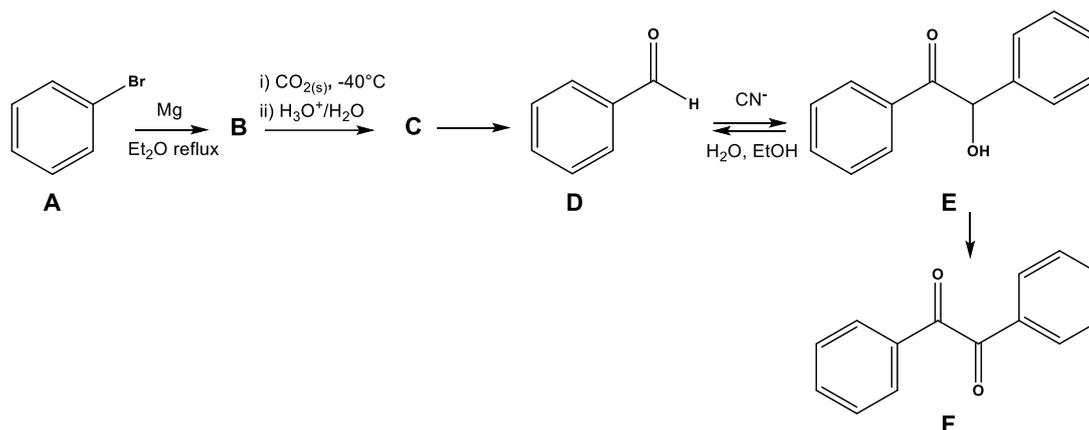


Schéma 1. Synthèse du synthon F

A.I.1. Le bromobenzène **A** est mis à réagir avec du magnésium Mg dans de l'éther diéthylique, Et₂O, anhydre. Donner la structure de **B**.

A.I.2. Discuter du choix de l'éther comme solvant, et de la nécessité qu'il soit anhydre.

A.I.3. Donner la structure du composé **C**.

A.I.4. Indiquer la nature de la réaction qui permet de passer de **C** à **D**. Préciser quel sous-produit pourrait aussi apparaître.

Pour former le composé **E**, on réalise une condensation de l'aldéhyde **D** par réaction avec des ions cyanure CN⁻ en milieu H₂O/EtOH. Un mécanisme réactionnel en sept actes élémentaires est proposé sur le Schéma 2.

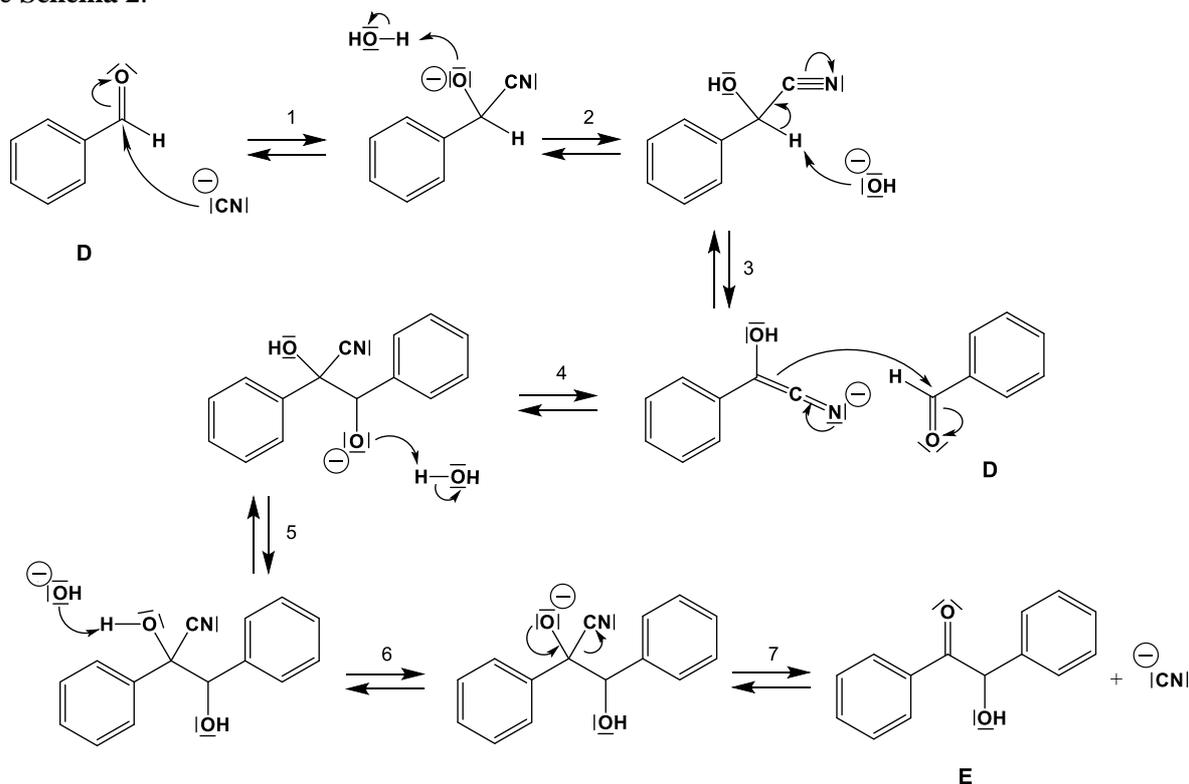


Schéma 2. Mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse de **E** à partir de **D**

A.I.5. Indiquer la nature de chacun des sept actes élémentaires.

A.I.6. Préciser ce qui favorise le départ du proton en alpha du groupement cyano à l'étape 3.

A.I.7. Préciser le rôle des ions cyanure.

A.I.8. Indiquer la nature de la réaction modélisant la transformation du composé **E** en composé **F** et écrire l'équation de la réaction correspondante.

Le deuxième synthon **J** utilisé pour former la tétracyclone **K** est obtenu à partir de l'acide phénylacétique **G** (Schéma 3). En le chauffant en présence d'anhydride acétique $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ et d'acétate de sodium $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, le composé **G** forme intermédiairement un composé **H**, qui lui-même réagit sur **G** à chaud en présence d'acétate de sodium pour former le composé **I**. Après décarboxylation de **I**, on obtient deux composés **J** et **J'**.

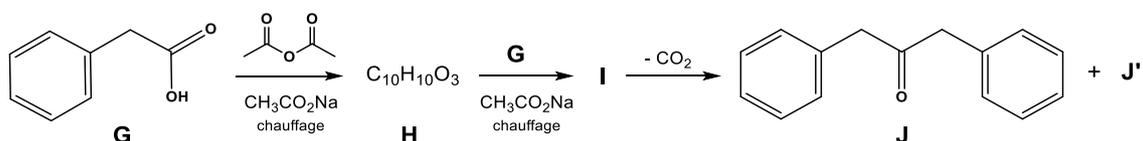


Schéma 3. Synthèse du synthon **J**

A.I.9. Indiquer le rôle de l'acétate de sodium dans la transformation du composé **G** en composé **H**. Identifier un site électrophile sur l'anhydride acétique. En déduire la structure du composé **H**.

A.I.10. Expliquer pourquoi on utilise l'acétate de sodium et non l'hydroxyde de sodium pour la réaction donnant **H** à partir de **G**.

A.I.11. Le composé **H** réagit à nouveau avec l'acide phénylacétique **G** en chauffant le mélange en présence d'acétate de sodium. Indiquer le produit intermédiaire **I** obtenu en écrivant le mécanisme impliqué.

A.I.12. Après décarboxylation de **I**, on obtient deux produits isomères **J** et **J'** en équilibre. Nommer **J** en nomenclature systématique. Donner la structure de l'isomère **J'** obtenu et indiquer le nom de l'équilibre qui lie **J** et **J'**.

Enfin, les composés **F** et **J** réagissent en présence de potasse pour former la tétracyclone **K** (Schéma 4).

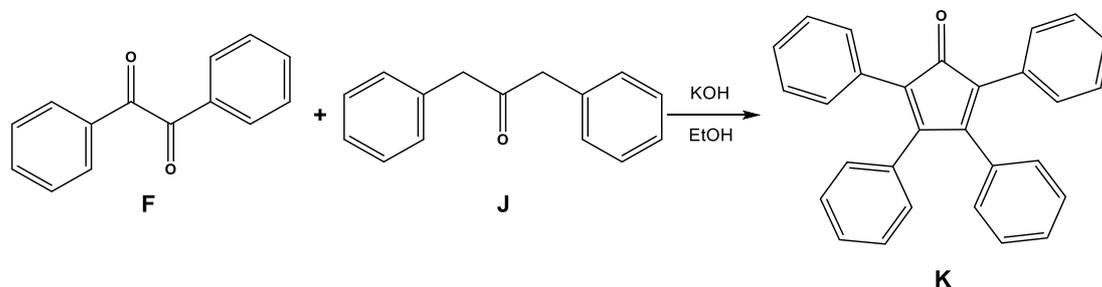


Schéma 4. Synthèse de la tétracyclone **K**

A.I.13. Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du composé **K** à partir des composés **J** et **F**.

A.I.14. Indiquer en le justifiant si la tétracyclone **K** est une molécule plane.

En utilisant le modèle de l'oscillateur harmonique pour la liaison entre deux atomes, la loi de Hooke permet de relier le nombre d'onde $\bar{\nu}$ mesuré en spectroscopie d'absorption infrarouge à des grandeurs caractéristiques de la liaison :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

où $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ est la masse réduite, avec m_1 et m_2 masses des deux atomes engagés dans la liaison, et k est la constante de raideur de la liaison. Dans cette loi, c est la célérité de la lumière dans le vide.

Le spectre infrarouge en transmission (pastille de bromure de potassium KBr) du composé **F** présente deux absorptions à 1677 cm^{-1} et 1662 cm^{-1} alors que les composés **J** et **K** présentent chacun un seul signal, respectivement à 1720 cm^{-1} et 1710 cm^{-1} .

A.I.15. Indiquer à quel groupe caractéristique correspondent ces signaux infrarouges.

A.I.16. Interpréter l'écart entre les nombres d'onde de **F** et ceux des composés **J** et **K**. Le raisonnement s'appuiera, entre autres, sur la loi de Hooke.

Le composé **J** a été synthétisé avec un enrichissement en isotope ^{18}O , puis le spectre infrarouge du composé enrichi a été enregistré.

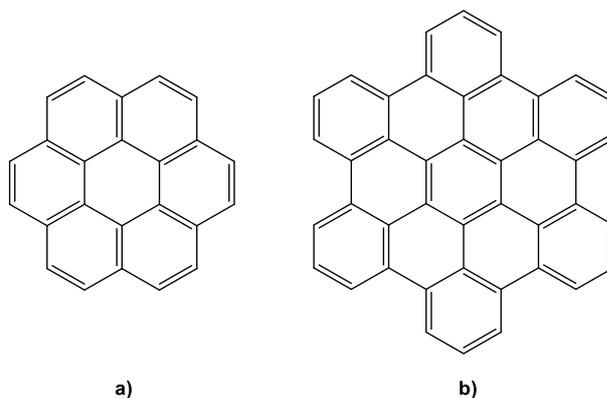
A.I.17. En supposant que la constante de force associée à la liaison C=O ne change pas avec l'enrichissement isotopique, exprimer le rapport des fréquences $\frac{\bar{\nu}(\text{C}=\text{}^{16}\text{O})}{\bar{\nu}(\text{C}=\text{}^{18}\text{O})}$ en fonction des masses molaires des isotopes.

A.I.18. Sachant que la résolution du spectrophotomètre est de 1 cm^{-1} , déterminer si le spectre infrarouge permet de repérer le composé enrichi.

A.I.19. Indiquer l'intérêt d'enrichir en ^{18}O le composé **J** dans le cadre de l'étude de la synthèse de **K**.

A.II. Synthèse de l'hexa-*péri*-hexabenzocoronène

La tétracyclone **K** est un intermédiaire réactionnel permettant d'obtenir des monomères et dimères d'hexa-*péri*-hexabenzocoronène. L'hexa-*péri*-hexabenzocoronène fait partie de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Les HAP désignent des composés dont la structure comprend au moins deux cycles benzéniques fusionnés et ils sont classés en fonction du nombre de cycles présents. Ils trouvent leur origine naturelle dans la combustion de matières fossiles. L'hexa-*péri*-hexabenzocoronène (noté **P**) est un hydrocarbure macrocyclique constitué d'une molécule centrale de coronène portant six noyaux benzéniques supplémentaires fusionnés entre chaque paire d'anneaux adjacents (**Figure 2**). Ses dérivés trouvent des applications en électronique et photovoltaïque organique, ainsi que comme sondes fluorescentes en biologie. Certains dimères d'hexa-*péri*-hexabenzocoronène donnent lieu à du mécanochromisme, un phénomène dans lequel un changement de couleur est provoqué par des actions mécaniques externes telles que le broyage ou l'étirement.



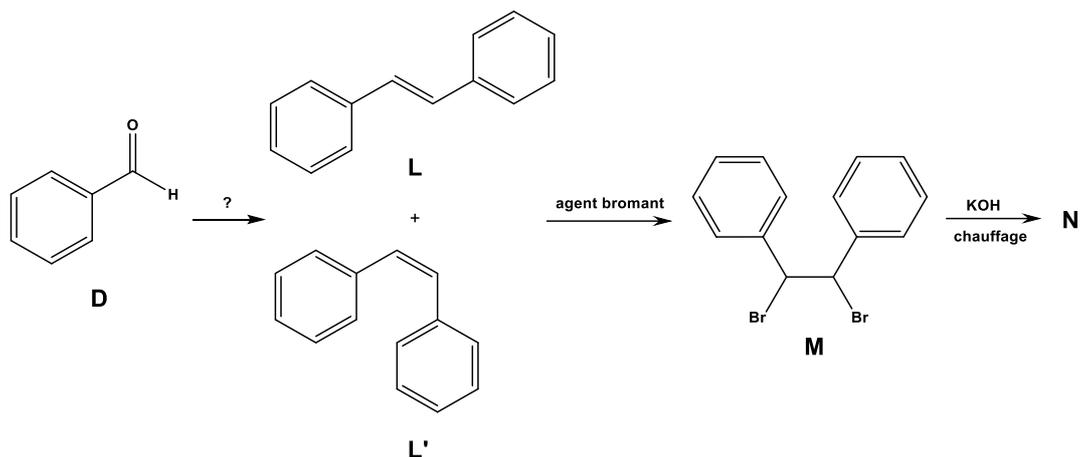


Schéma 5. Synthèse du synthon N

A.II.1. Proposer un réactif pour former les composés L et L' en une étape à partir de D. Écrire l'équation de la réaction correspondante et donner son nom.

A.II.2. Préciser la relation stéréochimique entre L et L'.

A.II.3. Donner la structure du composé N.

Pour obtenir l'hexa-*péri*-hexabenzocoronène P, on fait réagir N sur la tétracyclone K, selon une réaction de Diels-Alder suivie d'un dégagement de monoxyde de carbone CO (Schéma 6).

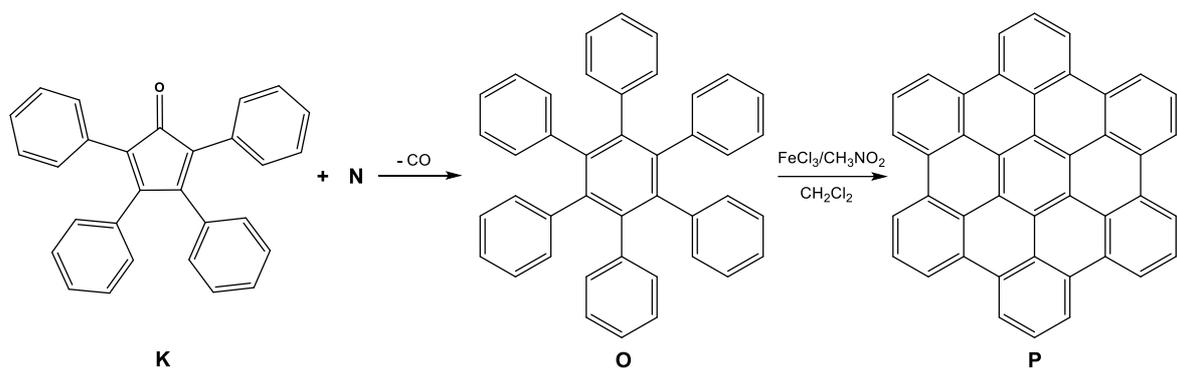


Schéma 6. Synthèse de l'hexa-*péri*-hexabenzocoronène P

A.II.4. Indiquer le rôle respectif de N et K dans la réaction de Diels-Alder conduisant à la formation du composé O.

A.II.5. Dessiner le composé intermédiaire résultant de la réaction de Diels-Alder entre K et N, avant la libération de CO. Pour simplifier, on représentera les cycles phényle par Ph.

A.II.6. Schématiser par des flèches sur le schéma de ce composé intermédiaire, le mécanisme de départ de CO qui conduit à la formation du composé O.

A.II.7. Donner la nature de la réaction qui permet de passer de l'hexaphénylbenzène O à l'hexa-*péri*-benzocoronène P. Indiquer le nombre d'électrons et de H⁺ échangés lors de cette réaction.

Si à la place de N, on étudie la réaction de la tétracyclone **K** sur des dérivés triynes portant des groupements notés $-R^j$ (**Schéma 7**), on obtient deux produits **Q** et **Q'** en proportion variable selon la nature de $-R^j$.

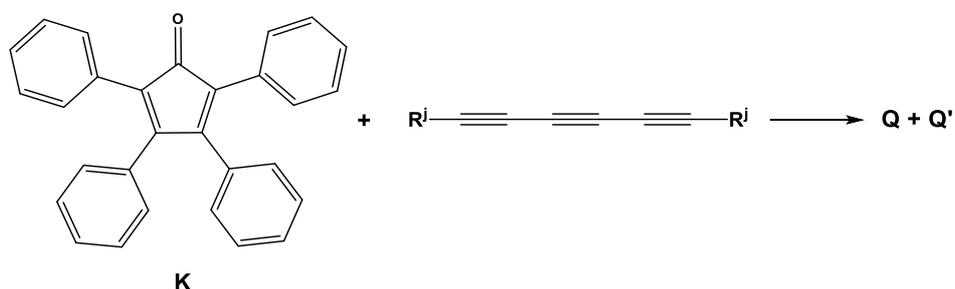


Schéma 7. Réaction d'un triyne portant des groupements $-R^j$ avec la tétracyclone **K**

A.II.8. Donner la structure des deux produits possibles **Q** et **Q'** que l'on peut obtenir entre la tétracyclone **K** et le triyne représenté sur le **Schéma 7**. Pour simplifier l'écriture, on représentera les phényles par Ph.

A.II.9. Donner la structure, en le justifiant, du produit majoritaire obtenu si $-R^j$ est le groupement $-\text{Si}^i(\text{Pr})_3$, où ^iPr représente le groupement isopropyle $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

A.III. Un complexe de ruthénium et de tétracyclone : le complexe de Shvo

La tétracyclone **K** est également utilisée pour la synthèse du complexe de Shvo, un complexe organométallique à base de ruthénium Ru, efficace pour certaines réactions d'hydrogénation. L'étude cinétique de l'hydrogénation du benzaldéhyde **D** en présence du complexe de Shvo sera abordée ici.

On obtient le complexe de Shvo sous forme d'un dimère appelé **[2-Ru]**, en deux étapes réactionnelles : **[0-Ru]** est formé par réaction de la tétracyclone **K** avec $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, puis **[2-Ru]** est obtenu par réaction de **[0-Ru]** avec le propan-2-ol (**Schéma 8**).

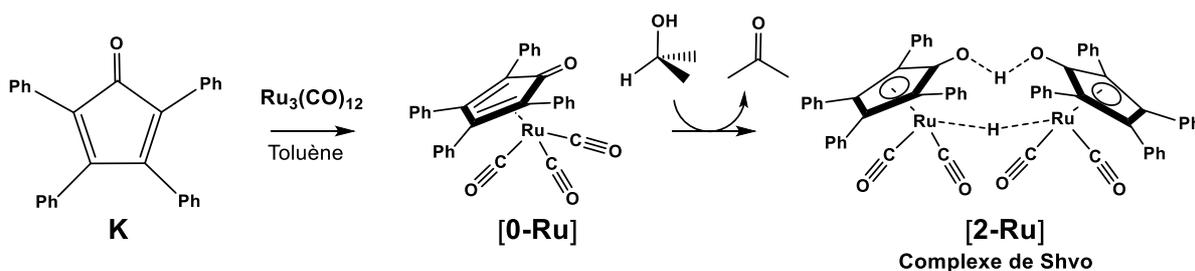


Schéma 8. Synthèse du complexe de Shvo

A.III.1. Le complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ indiqué sur le **Schéma 8** est obtenu en faisant réagir du trichlorure de ruthénium RuCl_3 avec du monoxyde de carbone CO et du méthanol CH_3OH . Écrire l'équation de la réaction modélisant la formation du complexe, sachant que les autres produits de la réaction sont le méthanal et le chlorure d'hydrogène.

Le **Schéma 9** présente les étapes élémentaires d'un cycle catalytique d'hydrogénation utilisant le complexe de Shvo. Le complexe de Shvo **[2-Ru]** est en équilibre avec deux complexes monomères **[1-Ru(H_2)]** et **[1-Ru]**.

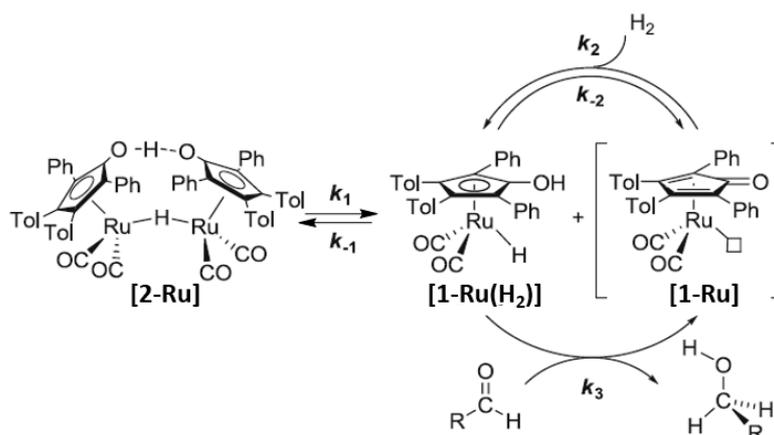


Schéma 9. Cycle catalytique utilisant le complexe de Shvo

A.III.2. Écrire l'équation de la réaction dont le mécanisme est représenté par le cycle catalytique du Schéma 9, dans le cas où l'aldéhyde est du benzaldéhyde.

A.III.3. Indiquer le rôle du complexe de Shvo [2-Ru] dans le cycle catalytique.

A.III.4. Le passage de l'aldéhyde à l'alcool se fait lors de l'acte élémentaire de constante de vitesse k_3 . Proposer un mécanisme pour rendre compte de cet acte élémentaire.

A.III.5. Montrer en le justifiant que les deux hydrogènes intervenant dans cet acte élémentaire n'ont pas la même réactivité.

A.III.6. Expliquer en quoi le passage par [1-Ru(H₂)] augmente la vitesse d'hydrogénation d'un aldéhyde en présence de dihydrogène.

A.III.7. En déduire le double rôle du propan-2-ol lors de la synthèse du complexe de Shvo.

Une étude cinétique de la réaction catalytique d'hydrogénation du benzaldéhyde a conduit à mesurer l'évolution temporelle des concentrations d'aldéhyde, de [2-Ru] et de [1-Ru(H₂)] à l'aide de spectroscopie infrarouge *in situ* et de spectroscopie RMN du proton (Figure 3).

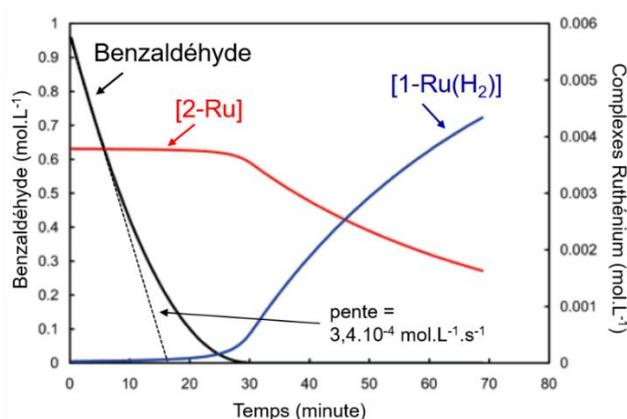


Figure 3. Évolution des concentrations de benzaldéhyde, de [2-Ru] et de [1-Ru(H₂)] durant la réaction catalytique d'hydrogénation du benzaldéhyde dans le toluène, à 60°C sous une pression partielle de dihydrogène H₂ de 35 atm (146 mol.L⁻¹).

La Figure 4 montre le spectre RMN du proton du benzaldéhyde, enregistré à 300 MHz dans le chloroforme deutéré CDCl₃, ainsi qu'un agrandissement de la zone entre 7,45 et 7,95 ppm. Les déplacements chimiques sont précisés dans la Table 1.

| Signal | Multiplicité | δ (ppm) |
|--------|-----------------------------------|----------------|
| D' | singulet | 10,01 |
| C' | Multiplet (assimilé à un doublet) | 7,90-7,84 |
| B' | Multiplet (assimilé à un triplet) | 7,65-7,58 |
| A' | Multiplet (assimilé à un triplet) | 7,56-7,48 |

Table 1. Déplacements chimiques pour le benzaldéhyde PhCHO, mesurés dans CDCl₃ à 300 MHz.

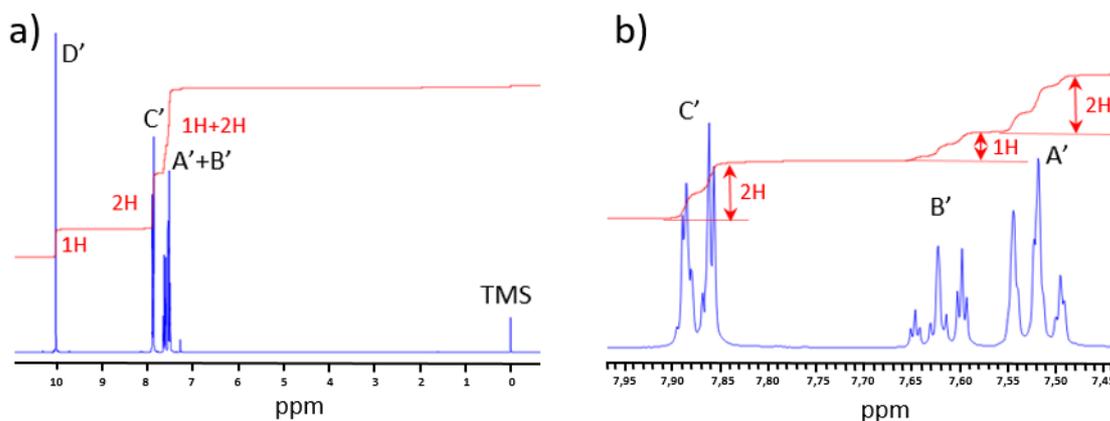


Figure 4. Spectre RMN du ^1H (300 MHz) du benzaldéhyde mesuré dans CDCl_3 . Le tétraméthylsilane, TMS, est la référence de déplacements chimiques. a) Spectre complet. b) Agrandissement entre 7,45 et 7,95 ppm.

A.III.8. Attribuer, en le justifiant, les signaux A' , B' , C' et D' aux différents hydrogènes du benzaldéhyde.

A.III.9. Le signal B' est en fait un signal correspondant à un triplet de triplets. Proposer une explication, sachant que dans le cas du cycle benzénique on observe aussi des couplages au second ordre.

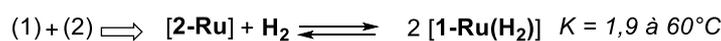
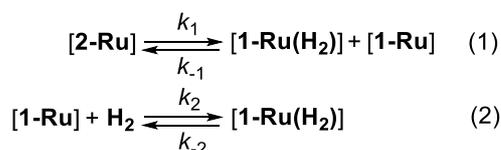
A.III.10. Proposer, en le justifiant, lequel des signaux précédents serait intéressant à suivre lors de la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde. En corollaire, indiquer au moins un signal nouveau attendu pour le produit et sa zone approximative d'apparition.

Les concentrations initiales et les constantes de vitesse mesurables expérimentalement pour la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde en présence du complexe de Shvo sont données dans la **Table 2**.

| | |
|--|---|
| Concentration initiale de benzaldéhyde C_0 | $0,965 \text{ mol.L}^{-1}$ |
| Concentration initiale de complexe $[\text{2-Ru}]_0$ | $3,8 \text{ mmol.L}^{-1}$ |
| Constante thermodynamique d'équilibre K à 60°C | 1,9 |
| k_1 | $3,80 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ |
| k_{-2} | $3,01 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ |
| k_3 | $40 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$ |
| Vitesse instantanée initiale v_3 de consommation du benzaldéhyde | $3,4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ |

Table 2. Données cinétiques et thermodynamiques dans le toluène à 60°C sous 35 atm de H_2 (146 mol.L^{-1}). La vitesse instantanée initiale v_3 est mesurée à partir des courbes de la **Figure 3**.

A.III.11. Les constantes de vitesse k_2 et k_{-1} ne sont pas mesurables expérimentalement, mais le rapport k_2/k_{-1} peut être calculé à partir de l'équilibre entre $[\text{2-Ru}]$ et $[\text{1-Ru(H}_2\text{)}]$, dont on peut mesurer la constante d'équilibre K .



Exprimer la constante d'équilibre K en fonction de k_1 , k_2 , k_{-1} et k_{-2} , puis donner l'expression de k_2/k_{-1} . Estimer ce rapport en utilisant les données reportées dans la **Table 2**.

A.III.12. En s'appuyant sur la **Figure 3**, analyser l'évolution des concentrations en $[\text{2-Ru}]$ et $[\text{1-Ru(H}_2\text{)}]$.

A.III.13. La concentration de $[\text{1-Ru(H}_2\text{)}]$ à $t = 0$ n'est pas nulle en raison de l'équilibre de dissociation de $[\text{2-Ru}]$. Déterminer la concentration initiale de $[\text{1-Ru(H}_2\text{)}]$ en utilisant les données et la loi cinétique de consommation du benzaldéhyde dans l'acte élémentaire décrit à la question **A.III.4**.

A.III.14. Exprimer, puis déterminer la valeur de v_1 , vitesse initiale de disparition de $[\text{2-Ru}]$.

A.III.15. Exprimer le nombre N de tours de cycles réalisés pour chaque dissociation de $[\text{2-Ru}]$, en fonction de v_1 et v_3 . Déterminer la valeur de N et commenter.

A.III.16. La **Figure 5** montre l'évolution de $\ln[\text{PhCHO}]$ en fonction du temps. Le graphe semble indiquer deux régimes. Montrer que la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde admet un ordre partiel par rapport au benzaldéhyde en début de réaction et déterminer cet ordre partiel. Proposer une méthode permettant d'avoir accès à l'ordre partiel par rapport à H_2 .

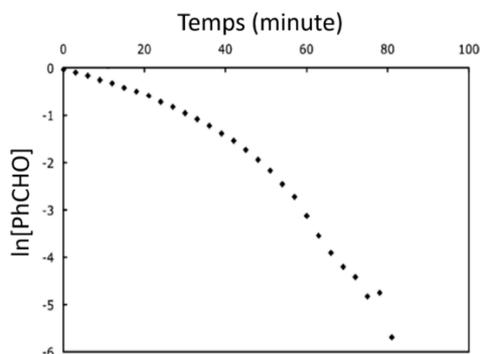


Figure 5. Évolution de $\ln[\text{PhCHO}]$ en fonction du temps (points expérimentaux).

A.IV. Tétracyclones et membranes polyphénylènes échangeuses de protons

Les tétracyclones sont des précurseurs de polymères ioniques (polyélectrolytes) à base de polyphénylènes sulfonés. Ces polyélectrolytes permettent d'élaborer des membranes échangeuses de protons prometteuses. Une membrane échangeuse de protons est une membrane semi-perméable permettant la conduction protonique tout en étant imperméable aux gaz tels que le dioxygène ou le dihydrogène. Elle est caractérisée par sa stabilité thermique, sa conductivité protonique σ et sa capacité d'échange ionique CEI. Ces propriétés sont exploitées dans les piles à combustible et les électrolyseurs. Un des polymères commerciaux les plus utilisés est le Nafion®, un polymère fluoré de la société DuPont (**Figure 6**). La CEI expérimentale du Nafion®, qui correspond à la quantité de protons pouvant être libérés par masse de polymère, est supérieure à $0,9 \text{ mmol}(\text{SO}_3\text{H})\cdot\text{g}^{-1}$. Cette quantité est liée au nombre de groupements acide sulfonique sur le polymère.

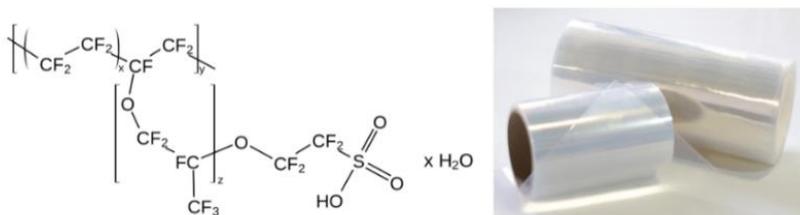


Figure 6. Formule chimique du Nafion®, et un exemple de membrane commerciale de Nafion® nommée NR211

Les membranes à base de tétracyclones présentées ici possèdent des capacités d'échange d'ions élevées et une bonne conductivité protonique dans des conditions d'humidité variable. Elles montrent une excellente stabilité et des performances intéressantes par rapport au Nafion®.

Une membrane échangeuse de protons composée du polymère **V** a été synthétisée à partir de la bis-tétracyclone **T** (**Schéma 10**), qui réagit par chauffage en présence d'un composé **U** selon une réaction de Diels-Alder pour former le polymère **V**. Après les étapes finales de neutralisation, potasse puis acide sulfurique utilisés pour former les groupements acides sulfoniques actifs pour la conduction protonique, le polyphénylène sulfoné **W** est obtenu.

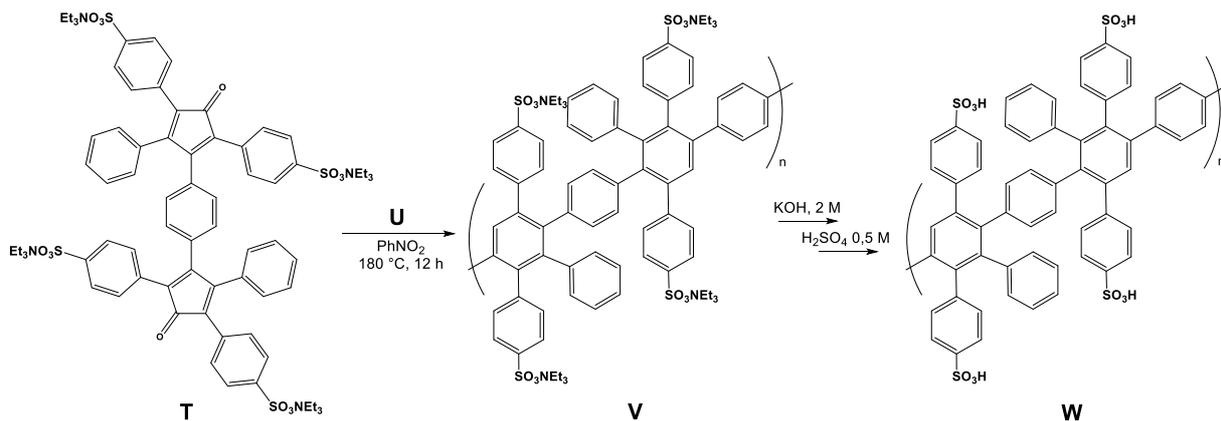


Schéma 10. Synthèse du polyphénylène sulfoné **W**

A.IV.1. En s'appuyant sur l'étude faite en partie **A.II.**, donner la structure du composé **U** qui réagit sur la bis-tétracyclone **T** pour former le polymère **V**.

Des membranes polymères échangeuses de protons ont été préparées en déposant sur une plaque de verre une couche d'épaisseur contrôlée du polymère **W** dissous dans le diméthylsulfoxyde. Après chauffage à 80°C pendant 48 heures, les membranes sont décollées des plaques de verre, lavées et plongées dans une solution d'acide sulfurique à 1 mol.L⁻¹ durant 24 heures, puis plusieurs fois dans de l'eau pure (4 fois 8 heures), et enfin séchées sous vide à 100°C pendant une nuit. Ces membranes formées du polymère **W** seront appelées membranes MW. Suivant ce protocole, des morceaux de membrane de 2 cm de côté et de 100 µm d'épaisseur sont obtenus (**Figure 7**).

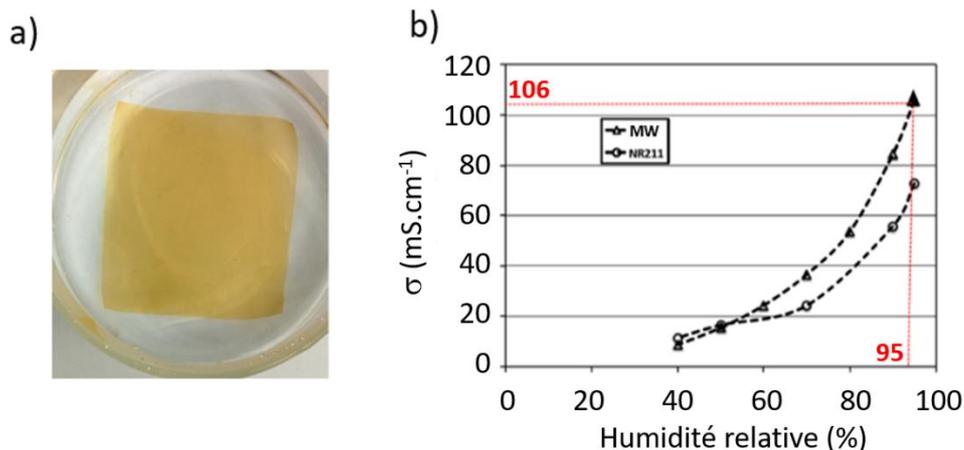


Figure 7. a) Morceau de membrane MW. b) Conductivité de la membrane MW en fonction du pourcentage d'humidité relative mesurée à 30°C. NR211 correspond à la membrane Nafion® de référence.

Du point de vue microscopique, la capacité d'échange ionique CEI théorique d'une membrane polymère sulfonée correspond au nombre N de groupes acide sulfonique, divisé par la masse du motif du polymère :

$$CEI_{th} = \frac{N_{SO_3H}}{M_{motif}} \text{ (mol(SO}_3\text{H).g}^{-1}\text{)}$$

où M_{motif} est la masse molaire du motif du polymère **V**.

A.IV.2. Sachant que la masse molaire du motif vaut 1080 g.mol⁻¹, estimer la valeur de la capacité d'échange ionique théorique CEI_{th} de la membrane MW.

Au niveau microscopique, la CEI peut être déterminée expérimentalement par titrage acido-basique à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium, qui permet de titrer les protons labiles de la membrane échangeuse d'ions. La CEI_{exp} se calcule alors en fonction de la masse m de membrane sèche utilisée pour la mesure.

Pour mesurer la valeur de la capacité d'échange ionique CEI_{exp} de la membrane MW, on utilise les carrés de $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ de $100\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur, que l'on plonge dans une solution de chlorure de sodium à 2 mol.L^{-1} pendant une nuit. On titre ensuite la solution obtenue avec de l'hydroxyde de sodium. Il faut ajouter $17,0\text{ mL}$ de soude de concentration $1,00 \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ pour atteindre l'équivalence. La masse volumique de la membrane sèche est égale à $1,25\text{ g.cm}^{-3}$.

A.IV.3. À partir de la définition de la concentration d'échange ionique, exprimer la CEI_{exp} en fonction des données du titrage acido-basique et de la masse de membrane sèche.

A.IV.4. Déterminer la valeur de la capacité d'échange ionique expérimentale CEI_{exp} de la membrane MW et la comparer à la valeur théorique. Commenter.

A.IV.5. Expliquer pourquoi la membrane est plongée pendant une nuit dans une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium avant de mesurer expérimentalement sa capacité d'échange ionique CEI_{exp} .

A.IV.6. En pratique dans les piles à combustible, ces membranes sont utilisées en milieu humide. En s'appuyant sur les informations fournies sur les membranes, proposer une explication.

A.IV.7. Donner l'expression de la CEI volumique, c'est-à-dire de la concentration volumique en groupements acide sulfonique, $[\text{SO}_3\text{H}]$, dans le cas d'une membrane humide. Donner sa valeur dans le cas d'une membrane ayant un volume humide double de celui de la membrane sèche.

A.IV.8. Proposer une raison pour laquelle la CEI volumique est plus pertinente comme caractéristique que la CEI massique pour une utilisation comme membrane échangeuse d'ions.

A.IV.9. Comparer les propriétés de la membrane MW à celles d'une membrane commerciale Nafion® NR211. Conclure.

Données utiles pour le problème A

Différentes constantes :

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

$pK_a (\text{R-SO}_3\text{H/R-SO}_3^-) < 0$

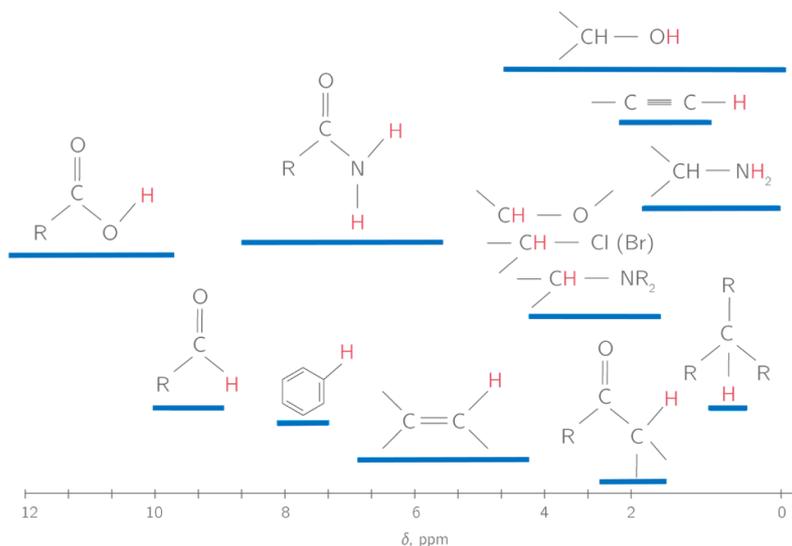
Données spectroscopiques :

1) Sélection de bandes infrarouge :

| Liaison | Groupe d'atomes caractéristique | Fonction ou famille | Nombre d'onde (cm^{-1}) | Intensité |
|-------------------------|---|----------------------|------------------------------------|-----------|
| O-H (libre) | C-OH | Alcool | 3580-3670 | Forte |
| O-H (lié par liaison H) | C-OH | Alcool | 3200-3400 | Forte |
| | Carbonyle -COOH | Acide carboxylique | 3200-3400 | Forte |
| N-H | C-NH- | Amine, Amide | 3100-3500 | Moyenne |
| C-H | Cycle benzénique -C ₆ H ₅ | Composés aromatiques | 3030-3080 | Moyenne |
| | | Alcane | 2810-3000 | Forte |
| | | Alcène | 3000-3100 | Moyenne |
| C≡C | | Alcyne | 2250-2100 | Faible |
| C=O | Carbonyle | Aldéhyde, cétone | 1650-1730 | Forte |
| | Carbonyle | Acide | 1680-1710 | Forte |
| | CO-O-C | Ester | 1700-1740 | Forte |
| | CO-N | Amide | 1650-1730 | Forte |
| C=C | | Alcène | 1625-1680 | Moyenne |
| C-O | | Alcool, acide, ester | 1050-1450 | Forte |
| C-C | | Alcane | 1000-1250 | Forte |

Table IR en cm^{-1}

2) Déplacements chimiques moyens caractéristiques de groupes d'atomes



Aides aux calculs :

$$\sqrt{\frac{21}{20}} \cong 1,025 ; \frac{1720}{1,025} = 1678 ; \frac{34}{4 \times 9,65} = 0,88 ; \frac{340}{144} = 2,36 ; \frac{1}{1080} = 9,25 \cdot 10^{-4} ;$$

$$\frac{50}{8} \times 3,4 = 21,25 ; \frac{106}{2,125} = 49,88$$

Problème B

Séparation par électrodéposition d'un mélange d'ions Cu(II), In(III) et Ga(III) obtenu après recyclage de panneaux photovoltaïques

Le CIGS, de l'anglais « Copper Indium Gallium Selenide » (séléniure de cuivre, d'indium et de gallium), est un composé chimique de formule générique $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$. Il s'agit d'un semi-conducteur utilisé pour réaliser des cellules photovoltaïques à couches minces de haute efficacité. Une cellule photovoltaïque, ou cellule solaire, est composée d'un matériau semi-conducteur qui absorbe l'énergie lumineuse et la convertit en courant électrique (effet photo-électrique). Les cellules de première génération utilisent le silicium sous forme cristalline comme matériau semi-conducteur. Pour ce faire, le silicium est fondu puis refroidi afin d'obtenir un cristal, découpé ensuite en fines tranches appelées « wafers ». Cette méthode de production est très énergivore. Les cellules solaires à couches minces constituent la seconde génération de technologie photovoltaïque. Dans ce cas, une couche de semi-conducteur est directement déposée sur un substrat comme du verre ou du plastique. La production de ce type de cellules est moins coûteuse que celle de première génération car elle consomme moins de matériau semi-conducteur et ne nécessite pas de passer par l'étape de transformation en « wafers ». Parmi les semi-conducteurs utilisés pour la technologie à couches minces, le CIGS présente l'avantage de pouvoir être déposé sur des surfaces flexibles afin de réaliser des panneaux solaires souples et légers.

Pour assurer les ressources en indium et en gallium, le CIGS doit être recyclé. Le recyclage de ces déchets implique un traitement hydrométallurgique qui comprend la dissolution, la précipitation et l'extraction par solvant pour la séparation des éléments. Après cette séparation, l'électrodéposition peut être utilisée pour la récupération de l'indium, du cuivre et du gallium.

B.1. Écrire la configuration électronique de l'atome de cuivre dans son état fondamental, selon la règle de Klechkowski. En réalité, la dernière sous-couche s n'est occupée que par un électron. Proposer une explication.

B.2. Donner les configurations électroniques des ions Cu^+ et Cu^{2+} .

B.3. La masse molaire atomique du cuivre est égale à $63,546 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Justifier le fait que cette valeur n'est pas un nombre entier.

On considère d'abord une solution contenant un mélange modèle d'ions Cu^{2+} dans une solution aqueuse d'acide perchlorique HClO_4 de concentration $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La courbe courant-potentiel enregistrée avec une électrode de cuivre (**Figure 8**, courbe en tirets) montre une seule vague de réduction. L'acide perchlorique HClO_4 est un acide fort, et on supposera l'ion perchlorate ClO_4^- non complexant.

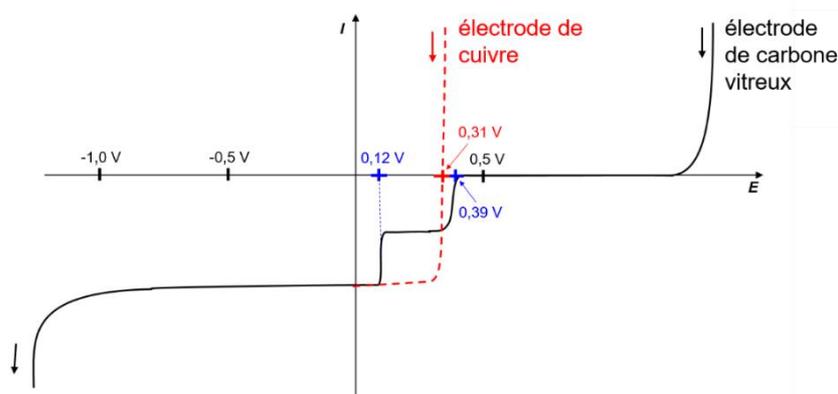


Figure 8. Courbe courant-potentiel en régime stationnaire à 25°C pour Cu(II) en solution aqueuse d'acide perchlorique HClO_4 à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (courbe en tirets, électrode de cuivre) ou en solution aqueuse de HCl à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (courbe en trait plein, électrode de carbone vitreux). Les flèches indiquent le sens du tracé. Le potentiel est mesuré par rapport à l'électrode normale à hydrogène, ENH.

B.4. Donner une représentation de Lewis de l'ion perchlorate. Indiquer, en le justifiant, la géométrie autour de l'atome de chlore.

B.5. Montrer que l'ion Cu^+ n'est pas stable dans la solution aqueuse d'acide perchlorique à 1 mol.L^{-1} . Écrire l'équation de la réaction correspondante et donner son nom.

B.6. Indiquer, en le justifiant, si le couple Cu^{2+}/Cu est rapide ou lent sur électrode de cuivre dans la solution aqueuse d'acide perchlorique à 1 mol.L^{-1} .

B.7. Décrire la courbe courant-potentiel observée sur la **Figure 8** dans la solution aqueuse d'acide perchlorique (courbe en tirets) et écrire les réactions électrochimiques associées aux différentes parties de la courbe.

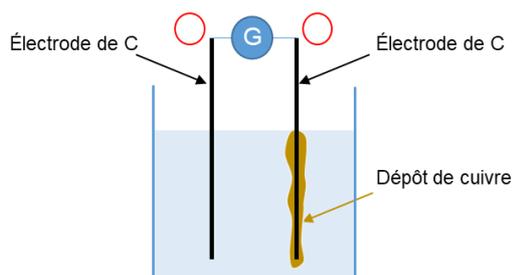
B.8. En déduire la concentration en ions Cu^{2+} dans la solution modèle.

B.9. Expliquer pourquoi on n'observe pas de palier de diffusion en oxydation sur la courbe courant-potentiel.

La **Figure 8** présente également la courbe courant-potentiel d'un mélange d'ions Cu^{2+} dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} , sur électrode de travail en carbone vitreux (courbe en trait plein). Pour simplifier, on supposera qu'en milieu acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} , tout le Cu(II) est sous la forme CuCl^+ et le Cu(I) sous la forme CuCl_2^- .

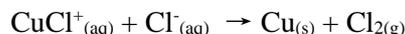
L'étude porte ici sur l'électrodéposition du cuivre à partir de la solution d'ions Cu^{2+} en milieu acide chlorhydrique.

B.10. Reproduire sur la copie le schéma suivant d'un montage d'électrolyse d'une solution d'ions Cu^{2+} en solution aqueuse d'acide chlorhydrique, en indiquant :



- les pôles du générateur,
- le nom des électrodes,
- le sens de circulation du courant dans le circuit,
- la nature et le sens de déplacement des porteurs de charge lors de l'électrolyse.

L'équation de la réaction d'oxydo-réduction modélisant la transformation se déroulant lors de l'électrolyse, si la tension entre les électrodes est suffisante, s'écrit :



B.11. Déterminer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K puis exprimer, sans la calculer, la constante d'équilibre associée. Indiquer si la réaction est favorisée ou non, et commenter.

B.12. En déduire une expression du potentiel standard du couple CuCl^+/Cu . Estimer sa valeur.

B.13. La courbe courant-potentiel mesurée montre deux vagues successives en milieu acide chlorhydrique, alors qu'en milieu HClO_4 il n'y a qu'une seule vague. Expliquer cette différence en s'appuyant sur la question **B.5**.

B.14. Écrire les équations des réactions électrochimiques ayant lieu à la cathode de carbone vitreux pour un potentiel imposé de $-0,30 \text{ V/ENH}$.

B.15. Écrire les équations des deux réactions électrochimiques pouvant avoir lieu à l'anode lors de l'électrolyse.

On va s'intéresser par la suite à une solution électrolytique contenant un mélange d'ions Cu(II), In(III) et Ga(III) en milieu acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} , obtenu lors du recyclage de panneaux photovoltaïques, après les étapes de dissolution, précipitation et extraction.

Le cuivre est d'abord récupéré par électrolyse en utilisant une cathode en carbone vitreux avec un potentiel imposé de $-0,30 \text{ V/ENH}$. Après avoir récupéré le cuivre et nettoyé la cathode, une seconde électrolyse avec un potentiel appliqué de $-0,90 \text{ V/ENH}$ permet d'obtenir l'indium. L'électrolyse des ions gallium n'est pas possible dans ce milieu.

On considèrera que les contre-ions des ions métalliques sont des ions chlorures Cl^- et que les formes majoritaires de In(III) et de Ga(III) sont, respectivement, InCl_4^- et GaCl_4^- .

B.16. Donner deux raisons pour lesquelles on ajoute de l'acide chlorhydrique HCl dans le mélange Cu(II), In(III) et Ga(III) issu du recyclage, avant de démarrer l'électrolyse.

La courbe courant-potentiel mesurée avant la première électrolyse (celle de Cu(II)), pour le mélange d'ions Cu(II), In(III) et Ga(III) issu du recyclage, est donnée sur la **Figure 9**. On n'observe pas d'intermédiaires In(II) ou In(I) lors de la réduction de In(III). Le couple Ga(III)/Ga est lent avec une surtension cathodique importante sur carbone vitreux et n'est pas observé.

La concentration en Cu(II) est celle déterminée à la question **B.8**.

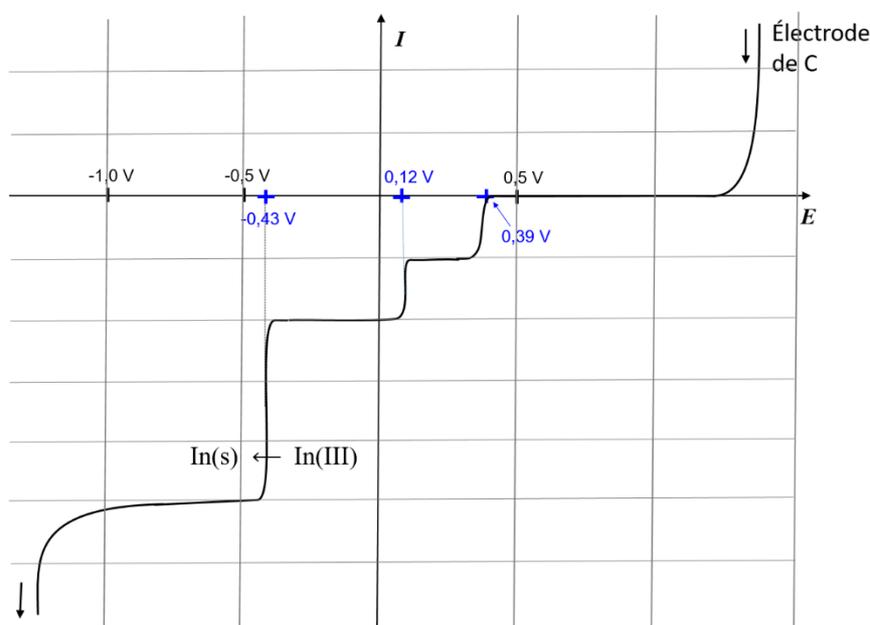


Figure 9. Courbe courant-potentiel sur électrode de carbone vitreux pour un mélange d'ions Cu(II), In(III) et Ga(III) en milieu acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} , enregistrée avant la première électrolyse.

B.17. Écrire les équations des réactions électrochimiques qui se déroulent à la cathode de carbone vitreux pour un potentiel imposé de $-0,90 \text{ V/ENH}$.

B.18. Par une résolution graphique, exprimer la concentration initiale de In(III) en fonction de celle de Cu(II), en supposant que tous les coefficients de diffusion sont identiques.

La **Figure 10** montre l'évolution temporelle du courant cathodique d'électrolyse pour une tension imposée de $-0,30 \text{ V/ENH}$ (**Figure 10a**). Le cuivre se dépose à la surface de la cathode sous forme de fragiles dendrites (**Figure 10b**).

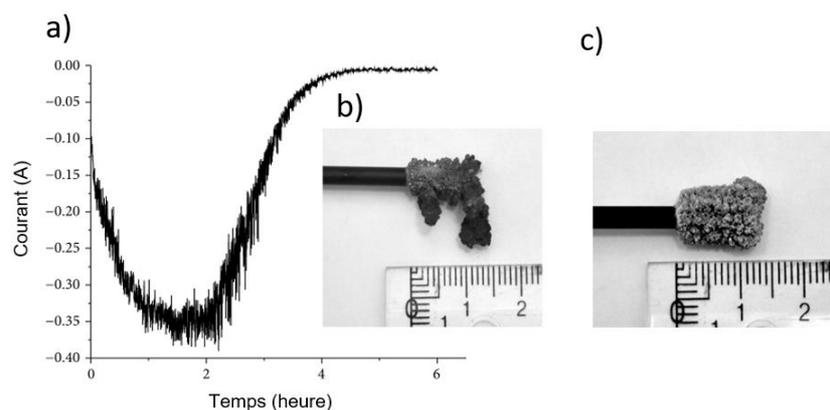


Figure 10. Séparation électrochimique du Cu(II) et de l'In(III) du mélange Cu(II), In(III), Ga(III) : a) courant traversant le circuit en fonction du temps au cours de l'électrolyse pour un potentiel imposé à la cathode de $E = -0,30$ V/ENH. b) Photo du dépôt de cuivre sur l'électrode de carbone vitreux. c) Photo du dépôt d'indium sur l'électrode de carbone vitreux après électrolyse à un potentiel imposé de $E = -0,90$ V/ENH.

B.19. Expliquer pourquoi l'intensité du courant mesuré au cours de l'électrolyse devient nulle à partir d'une certaine durée (**Figure 10a**).

Lors de l'électrolyse à potentiel imposé à la cathode égal à $-0,30$ V/ENH, on obtient une masse de cuivre m_{Cu} déposée sur l'électrode de $0,29$ g. Par intégration de la courbe $I = f(t)$, la quantité d'électricité mesurée Q vaut 1000 C avec un rendement faradique de 91 %.

B.20. Donner la définition du rendement faradique de cette électrolyse et l'exprimer en fonction de n , F , Q , m_{Cu} et M_{Cu} , où n est le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday, m_{Cu} la masse de cuivre déposée, M_{Cu} la masse molaire atomique du cuivre.

À partir de la solution issue de la première électrolyse, une seconde électrolyse au potentiel imposé à la cathode de $-0,90$ V est menée avec l'électrode de carbone vitreux nettoyée. L'indium se dépose sur la cathode (**Figure 10c**). On obtient une masse d'indium m_{In} de $0,46$ g à partir d'un mélange de volume 50 mL et de concentration initiale $0,1$ mol.L⁻¹ en ions In(III).

B.21. Exprimer, puis calculer le rendement électrochimique pour l'électrolyse de l'In(III) dans le mélange. Proposer une raison pouvant expliquer que ce rendement électrochimique est inférieur à 100 %. Le raisonnement pourra s'appuyer entre autres sur la **Figure 10c**.

B.22. La **Figure 9** montre la courbe courant-potentiel avant la première électrolyse, c'est-à-dire enregistrée à $x = 0$ où x est le taux d'avancement de la première électrolyse ($x = \frac{n_{Cu(II)}^{t=0} - n_{Cu(II)}^t}{n_{Cu(II)}^{t=0}}$). Recopier

l'allure de cette courbe sur la copie et rajouter sur ce graphe l'allure des courbes courant-potentiel attendues au cours de la première électrolyse pour deux valeurs du taux d'avancement, $x = 0,5$ et $x = 1$.

Pour pouvoir électrolyser le Ga(III), on change d'électrolyte-support et de pH. On se place en solution aqueuse de NaClO₄ à 4 mol.L⁻¹ et de HClO₄ à $0,02$ mol.L⁻¹, et on mesure dans un premier temps la courbe courant-potentiel en régime stationnaire d'une solution ne contenant que des ions Ga³⁺ à la concentration $c = 0,001$ mol.L⁻¹. On ajoute un excès de thiocyanate de sodium NaSCN (2 mol.L⁻¹) qui conduit à la formation du complexe Ga(SCN)₂⁺, puis on retrace une nouvelle courbe courant-potentiel (**Figure 11**). Les parties correspondant aux courants positifs des courbes sont liées à la méthode de mesure et ne seront pas prises en compte dans l'étude.

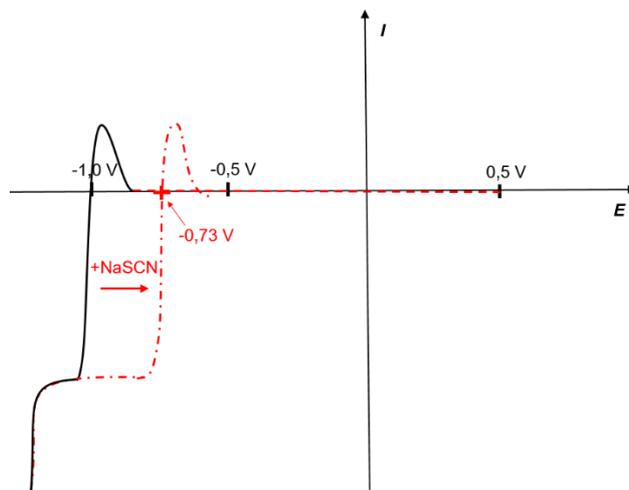


Figure 11. Courbe courant-potential en régime stationnaire pour une solution de Ga(III) de concentration $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ en solution aqueuse de NaClO_4 à 4 mol.L^{-1} et de HClO_4 à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. La courbe courant-potential en trait plein correspond à la solution de Ga^{3+} avant l'ajout du thiocyanate de sodium NaSCN ; la courbe en tirets pointillés correspond à l'enregistrement après ajout d'un excès de thiocyanate de sodium (2 mol.L^{-1}).

Remarque : l'échelle prise pour l'axe du courant n'est pas la même que celle des figures précédentes.

B.23. Écrire les équations des réactions électrochimiques de réduction du Ga(III) en Ga(s) en l'absence et en présence d'ions thiocyanate SCN^- .

B.24. Exprimer, puis déterminer la valeur du potentiel standard du couple $\text{Ga}(\text{SCN})_2^+/\text{Ga}(\text{s})$.

B.25. Indiquer les conditions de potentiel à imposer à la cathode pour réaliser l'électrodéposition de gallium en présence de thiocyanate de sodium.

B.26. Conclure sur l'intérêt d'ajouter des ions thiocyanate dans le milieu pour l'électrodéposition du gallium.

Données utiles pour le problème B

Les données suivantes sont toutes exprimées à 298 K :

- Potentiels redox de différents couples :

| | | | | | |
|---------------------|---|---|--|---|---|
| Couple redox | $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})$ | $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$ | $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ | $\text{CuCl}^+(\text{aq})/\text{CuCl}_2^-(\text{aq})$ | $\text{Cu}^+(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ |
| E° (V) / ENH | 1,36 | 1,23 | 0 | 0,61 | 0,52 |
| Couple redox | $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ | $\text{CuCl}_2^-(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ | $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}^+(\text{aq})$ | $\text{In}^{3+}(\text{aq})/\text{In}(\text{s})$ | $\text{Ga}^{3+}(\text{aq})/\text{Ga}(\text{s})$ |
| E° (V) / ENH | 0,34 | 0,24 | 0,17 | -0,34 | -0,55 |

- Enthalpies libres standard de formation en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$:

| | |
|-----------------|---------------|
| CuCl^+ | Cl^- |
| -69,81 | -131,2 |

- Constante d'équilibre β_2 de formation de $\text{Ga}(\text{SCN})_2^+$:



- Constante de Faraday : $F \cong 10^5 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\frac{2,3RT}{F} \cong 0,06 \text{ V}$$

Aide au calcul :

$$\frac{0,46}{0,57} \cong 0,81$$

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

<http://www.kfz-split.hr/periodni/f/>

| GRUPE | PÉRIODE | | NUMÉRO DU GROUPE RECOMMANDATIONS DE L'IUPAC (1985) | NUMÉRO DU GROUPE CHEMICAL ABSTRACT SERVICE (1986) | NOMBRE ATOMIQUE | SYMBOLÉ | MASSE ATOMIQUE RELATIVE (1) | NOM DE L'ÉLÉMENT |
|-------|-----------|-----------|--|---|-----------------|---------|-----------------------------|------------------|
| | 1 | 2 | | | | | | |
| 1 | H | | 1 | 1 | 1 | | 1.0079 | HYDROGÈNE |
| 2 | Li | Be | 2 | 2 | 3 | | 6.941 | LITHIUM |
| 3 | Na | Mg | 3 | 3 | 11 | | 22.990 | SODIUM |
| 4 | K | Ca | 4 | 4 | 19 | | 39.098 | POTASSIUM |
| 5 | Rb | Sr | 5 | 5 | 37 | | 85.468 | RUBIDIUM |
| 6 | Cs | Ba | 6 | 6 | 55 | | 132.91 | CÉSIUM |
| 7 | Fr | Ra | 7 | 7 | 87 | | (223) | FRANCIUM |
| 8 | | | 8 | 8 | 88 | | (226) | RADIUM |
| 9 | | | 9 | 9 | 89 | | (227) | ACTINIDES |
| 10 | | | 10 | 10 | 90 | | 232.04 | THORIUM |
| 11 | | | 11 | 11 | 91 | | 231.04 | PROACTINIUM |
| 12 | | | 12 | 12 | 92 | | 238.03 | URANIUM |
| 13 | | | 13 | 13 | 93 | | (237) | NETUNIUM |
| 14 | | | 14 | 14 | 94 | | (244) | PLUTONIUM |
| 15 | | | 15 | 15 | 95 | | (243) | AMÉRICIUM |
| 16 | | | 16 | 16 | 96 | | (247) | CURIUM |
| 17 | | | 17 | 17 | 97 | | (247) | BERKÉLIUM |
| 18 | | | 18 | 18 | 98 | | (251) | CALIFORNIUM |
| 19 | | | 19 | 19 | 99 | | (252) | ENSTÉNIUM |
| 20 | | | 20 | 20 | 100 | | (257) | FÉRMIUM |
| 21 | | | 21 | 21 | 101 | | (258) | MÉNDELÉVIUM |
| 22 | | | 22 | 22 | 102 | | (259) | NOBELIUM |
| 23 | | | 23 | 23 | 103 | | (262) | LAVRENCIUM |
| 24 | | | 24 | 24 | 104 | | (261) | RÉF |
| 25 | | | 25 | 25 | 105 | | (262) | DB |
| 26 | | | 26 | 26 | 106 | | (266) | SG |
| 27 | | | 27 | 27 | 107 | | (264) | BH |
| 28 | | | 28 | 28 | 108 | | (277) | HS |
| 29 | | | 29 | 29 | 109 | | (288) | MT |
| 30 | | | 30 | 30 | 110 | | (281) | UUN |
| 31 | | | 31 | 31 | 111 | | (272) | UUN |
| 32 | | | 32 | 32 | 112 | | (285) | UUN |
| 33 | | | 33 | 33 | 113 | | (284) | UUN |
| 34 | | | 34 | 34 | 114 | | (289) | UUN |
| 35 | | | 35 | 35 | 115 | | (292) | UUN |
| 36 | | | 36 | 36 | 116 | | (293) | UUN |
| 37 | | | 37 | 37 | 117 | | (294) | UUN |
| 38 | | | 38 | 38 | 118 | | (293) | UUN |
| 39 | | | 39 | 39 | 119 | | (294) | UUN |
| 40 | | | 40 | 40 | 120 | | (295) | UUN |
| 41 | | | 41 | 41 | 121 | | (296) | UUN |
| 42 | | | 42 | 42 | 122 | | (297) | UUN |
| 43 | | | 43 | 43 | 123 | | (298) | UUN |
| 44 | | | 44 | 44 | 124 | | (299) | UUN |
| 45 | | | 45 | 45 | 125 | | (300) | UUN |
| 46 | | | 46 | 46 | 126 | | (301) | UUN |
| 47 | | | 47 | 47 | 127 | | (302) | UUN |
| 48 | | | 48 | 48 | 128 | | (303) | UUN |
| 49 | | | 49 | 49 | 129 | | (304) | UUN |
| 50 | | | 50 | 50 | 130 | | (305) | UUN |
| 51 | | | 51 | 51 | 131 | | (306) | UUN |
| 52 | | | 52 | 52 | 132 | | (307) | UUN |
| 53 | | | 53 | 53 | 133 | | (308) | UUN |
| 54 | | | 54 | 54 | 134 | | (309) | UUN |
| 55 | | | 55 | 55 | 135 | | (310) | UUN |
| 56 | | | 56 | 56 | 136 | | (311) | UUN |
| 57 | | | 57 | 57 | 137 | | (312) | UUN |
| 58 | | | 58 | 58 | 138 | | (313) | UUN |
| 59 | | | 59 | 59 | 139 | | (314) | UUN |
| 60 | | | 60 | 60 | 140 | | (315) | UUN |
| 61 | | | 61 | 61 | 141 | | (316) | UUN |
| 62 | | | 62 | 62 | 142 | | (317) | UUN |
| 63 | | | 63 | 63 | 143 | | (318) | UUN |
| 64 | | | 64 | 64 | 144 | | (319) | UUN |
| 65 | | | 65 | 65 | 145 | | (320) | UUN |
| 66 | | | 66 | 66 | 146 | | (321) | UUN |
| 67 | | | 67 | 67 | 147 | | (322) | UUN |
| 68 | | | 68 | 68 | 148 | | (323) | UUN |
| 69 | | | 69 | 69 | 149 | | (324) | UUN |
| 70 | | | 70 | 70 | 150 | | (325) | UUN |
| 71 | | | 71 | 71 | 151 | | (326) | UUN |
| 72 | | | 72 | 72 | 152 | | (327) | UUN |
| 73 | | | 73 | 73 | 153 | | (328) | UUN |
| 74 | | | 74 | 74 | 154 | | (329) | UUN |
| 75 | | | 75 | 75 | 155 | | (330) | UUN |
| 76 | | | 76 | 76 | 156 | | (331) | UUN |
| 77 | | | 77 | 77 | 157 | | (332) | UUN |
| 78 | | | 78 | 78 | 158 | | (333) | UUN |
| 79 | | | 79 | 79 | 159 | | (334) | UUN |
| 80 | | | 80 | 80 | 160 | | (335) | UUN |
| 81 | | | 81 | 81 | 161 | | (336) | UUN |
| 82 | | | 82 | 82 | 162 | | (337) | UUN |
| 83 | | | 83 | 83 | 163 | | (338) | UUN |
| 84 | | | 84 | 84 | 164 | | (339) | UUN |
| 85 | | | 85 | 85 | 165 | | (340) | UUN |
| 86 | | | 86 | 86 | 166 | | (341) | UUN |
| 87 | | | 87 | 87 | 167 | | (342) | UUN |
| 88 | | | 88 | 88 | 168 | | (343) | UUN |
| 89 | | | 89 | 89 | 169 | | (344) | UUN |
| 90 | | | 90 | 90 | 170 | | (345) | UUN |
| 91 | | | 91 | 91 | 171 | | (346) | UUN |
| 92 | | | 92 | 92 | 172 | | (347) | UUN |
| 93 | | | 93 | 93 | 173 | | (348) | UUN |
| 94 | | | 94 | 94 | 174 | | (349) | UUN |
| 95 | | | 95 | 95 | 175 | | (350) | UUN |
| 96 | | | 96 | 96 | 176 | | (351) | UUN |
| 97 | | | 97 | 97 | 177 | | (352) | UUN |
| 98 | | | 98 | 98 | 178 | | (353) | UUN |
| 99 | | | 99 | 99 | 179 | | (354) | UUN |
| 100 | | | 100 | 100 | 180 | | (355) | UUN |
| 101 | | | 101 | 101 | 181 | | (356) | UUN |
| 102 | | | 102 | 102 | 182 | | (357) | UUN |
| 103 | | | 103 | 103 | 183 | | (358) | UUN |
| 104 | | | 104 | 104 | 184 | | (359) | UUN |
| 105 | | | 105 | 105 | 185 | | (360) | UUN |
| 106 | | | 106 | 106 | 186 | | (361) | UUN |
| 107 | | | 107 | 107 | 187 | | (362) | UUN |
| 108 | | | 108 | 108 | 188 | | (363) | UUN |
| 109 | | | 109 | 109 | 189 | | (364) | UUN |
| 110 | | | 110 | 110 | 190 | | (365) | UUN |
| 111 | | | 111 | 111 | 191 | | (366) | UUN |
| 112 | | | 112 | 112 | 192 | | (367) | UUN |
| 113 | | | 113 | 113 | 193 | | (368) | UUN |
| 114 | | | 114 | 114 | 194 | | (369) | UUN |
| 115 | | | 115 | 115 | 195 | | (370) | UUN |
| 116 | | | 116 | 116 | 196 | | (371) | UUN |
| 117 | | | 117 | 117 | 197 | | (372) | UUN |
| 118 | | | 118 | 118 | 198 | | (373) | UUN |
| 119 | | | 119 | 119 | 199 | | (374) | UUN |
| 120 | | | 120 | 120 | 200 | | (375) | UUN |
| 121 | | | 121 | 121 | 201 | | (376) | UUN |
| 122 | | | 122 | 122 | 202 | | (377) | UUN |
| 123 | | | 123 | 123 | 203 | | (378) | UUN |
| 124 | | | 124 | 124 | 204 | | (379) | UUN |
| 125 | | | 125 | 125 | 205 | | (380) | UUN |
| 126 | | | 126 | 126 | 206 | | (381) | UUN |
| 127 | | | 127 | 127 | 207 | | (382) | UUN |
| 128 | | | 128 | 128 | 208 | | (383) | UUN |
| 129 | | | 129 | 129 | 209 | | (384) | UUN |
| 130 | | | 130 | 130 | 210 | | (385) | UUN |
| 131 | | | 131 | 131 | 211 | | (386) | UUN |
| 132 | | | 132 | 132 | 212 | | (387) | UUN |
| 133 | | | 133 | 133 | 213 | | (388) | UUN |
| 134 | | | 134 | 134 | 214 | | (389) | UUN |
| 135 | | | 135 | 135 | 215 | | (390) | UUN |
| 136 | | | 136 | 136 | 216 | | (391) | UUN |
| 137 | | | 137 | 137 | 217 | | (392) | UUN |
| 138 | | | 138 | 138 | 218 | | (393) | UUN |
| 139 | | | 139 | 139 | 219 | | (394) | UUN |
| 140 | | | 140 | 140 | 220 | | (395) | UUN |
| 141 | | | 141 | 141 | 221 | | (396) | UUN |
| 142 | | | 142 | 142 | 222 | | (397) | UUN |
| 143 | | | 143 | 143 | 223 | | (398) | UUN |
| 144 | | | 144 | 144 | 224 | | (399) | UUN |
| 145 | | | 145 | 145 | 225 | | (400) | UUN |
| 146 | | | 146 | 146 | 226 | | (401) | UUN |
| 147 | | | 147 | 147 | 227 | | (402) | UUN |
| 148 | | | 148 | 148 | 228 | | (403) | UUN |
| 149 | | | 149 | 149 | 229 | | (404) | UUN |
| 150 | | | 150 | 150 | 230 | | (405) | UUN |
| 151 | | | 151 | 151 | 231 | | (406) | UUN |
| 152 | | | 152 | 152 | 232 | | (407) | UUN |
| 153 | | | 153 | 153 | 233 | | (408) | UUN |
| 154 | | | 154 | 154 | 234 | | (409) | UUN |
| 155 | | | 155 | 155 | 235 | | (410) | UUN |
| 156 | | | 156 | 156 | 236 | | (411) | UUN |
| 157 | | | 157 | 157 | 237 | | (412) | UUN |
| 158 | | | 158 | 158 | 238 | | (413) | UUN |
| 159 | | | 159 | 159 | 239 | | (414) | UUN |
| 160 | | | 160 | 160 | 240 | | (415) | UUN |
| 161 | | | 161 | 161 | 241 | | (416) | UUN |
| 162 | | | 162 | 162 | 242 | | (417) | UUN |
| 163 | | | 163 | 163 | 243 | | (418) | UUN |
| 164 | | | | | | | | |