

Concours d'admission session 2015

Filière universitaire : Second concours

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 3 heures

L'usage des calculatrices de poche est autorisé, y compris les calculatrices programmables et alphanumériques ou à écran graphique, à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimante.

★ ★ ★

Chimie et surfaces

Les parties et sous-parties sont souvent largement indépendantes. Il est conseillé de lire attentivement l'énoncé dans sa globalité pour choisir pertinemment les questions à traiter. Les données utiles sont regroupées en annexe, en fin de document.

A Généralités : les états de surface et la cinétique chimique

I Surface spécifique et taille de grain

La surface spécifique est définie comme le rapport de la surface disponible (frontière avec l'extérieur) d'un solide à sa masse. On considère, pour simplifier, une poudre constituée de sphères parfaites de rayon r , de masse volumique ρ .

A.I.1. Déterminer l'expression littérale de la surface d'un grain.

A.I.2. Exprimer de même la masse d'un grain.

A.I.3. En déduire l'expression de la surface spécifique pour la poudre envisagée et indiquer son unité dans le système international.

A.I.4. Que faut-il faire lorsque l'on veut augmenter la surface disponible pour une masse constante ? Citer des domaines d'application.

On considère une poudre de silice constituée de grains sphériques pleins ayant des rayons d'environ $100 \mu\text{m}$. La surface spécifique annoncée est de l'ordre de 300 à $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

A.I.5. Déterminer, selon le résultat de la question précédente, la surface spécifique théorique attendue.

A.I.6. Votre calcul ne vérifie pas l'observation expérimentale. Le modèle de grain que vous avez appliqué n'est donc pas valable. Proposer alors une explication qui ne remette en question ni la taille des sphères ni la mesure expérimentale de surface.

II Questions préliminaires : cinétique chimique

A.II.1. Qu'appelle-t-on ordre d'une réaction chimique et ordres partiels liés aux réactifs ?

A.II.2. Définir un acte (ou processus) élémentaire.

A.II.3. Représenter, sur un graphique, le profil énergétique correspondant à un acte élémentaire.

A.II.4. Nommer la relation existant entre la vitesse d'un acte élémentaire et les concentrations en réactifs. L'exprimer dans le cas d'une réaction $\alpha_i A_i \rightarrow \beta_i B_i$.

A.II.5. Exprimer la vitesse de disparition d'un composé A_i pour ce même processus élémentaire.

A.II.6. En déduire l'équation différentielle vérifiée par la concentration en composé A dans la réaction : $A \rightarrow B + C$, cet acte étant élémentaire.

A.II.7. Donner alors l'expression de la concentration $[A]$ en fonction du temps dans ce cas.

A.II.8. Déterminer le temps de demi-réaction pour cette transformation.

A.II.9. Représenter le profil énergétique correspondant à une réaction catalysée ayant un intermédiaire de réaction. Comparer au profil réactionnel de l'acte élémentaire représenté précédemment.

B Théorie de la catalyse hétérogène : énergies d'adsorption

La catalyse hétérogène présente un grand intérêt en industrie du fait de la recyclabilité des catalyseurs, la facilité de séparation des différents constituants réactionnels et du gain économique des catalyseurs usuels.

I Phénomènes d'adsorption

I.1 Physisorption

L'approche de deux espèces chimiques selon une coordonnée r donne lieu à une attraction du fait de la présence de forces dites de Van der Waals, regroupant les interactions dipolaires, exprimées mathématiquement par un potentiel en $1/r^6$. Lennard et Jones ont proposé une loi d'interaction générale en introduisant un terme supplémentaire, répulsif, en $1/r^{12}$.

B.I.1. Déduire de l'introduction ci-dessus la forme de l'expression de l'énergie potentielle dite de *Lennard-Jones*.

B.I.2. Représenter cette énergie sur un graphique correctement légendé.

Lors de l'interaction entre un solide et une phase fluide, le comportement énergétique est similaire à celui que propose Lennard-Jones. Simplement, nous allons nous intéresser au cas particulier pour lequel la molécule reste adsorbée physiquement sur la surface. Nous allons nous intéresser à ce phénomène dans le cas d'un gaz mis en présence d'un solide, placés à des températures différentes, respectivement T_g et T_s . Les molécules quittent le solide avec une énergie à nouveau différente, du fait de l'échange thermique avec la surface (effet du même type que le refroidissement de la peau par évaporation de la sueur), correspondant à une température T_q (il s'agit d'une valeur moyenne).

On appelle coefficient d'accommodation et on note C_a , la donnée sans unité vérifiant :

- $C_a=0$ pour une interaction élastique entre le solide et la molécule
- $0 \leq C_a \leq 1$ pour une interaction inélastique
- $C_a=1$ lorsque toutes les molécules incidentes sont physisorbées et thermalisées.

B.I.3. Quelle zone sur le graphique montre la possibilité de ce phénomène d'adsorption ? Situer le point correspondant à l'équilibre thermodynamique.

B.I.4. Définissez le système et principe de la thermodynamique qui s'appliquent dans ce cas pour établir une relation simple de C_a en fonction de T_g , T_s et T_q .

I.2 Chimisorption : modèle de Langmuir

La chimisorption est une réaction chimique entre une molécule et la surface d'un solide. Ce phénomène met donc en jeu des énergies supérieures à celles rencontrées lors de la physisorption et s'accompagne souvent de recombinaison de liaisons chimiques. Cependant, la différence entre ces phénomènes reste assez théorique et une chimisorption est nécessairement accompagnée d'une physisorption.

B.I.5. Compte tenu des remarques précédentes et par analogie avec une réaction chimique "classique", représenter le profil réactionnel de la chimisorption en prenant comme exemple la dissociation de la liaison H-H du dihydrogène sur une surface de nickel, conduisant à la formation de liaisons Ni-H de surface.

L'étude de l'adsorption nécessite d'observer une surface en contact avec un gaz, à l'équilibre thermodynamique. Dans la suite, et pour appliquer la description de l'adsorption chimique proposée par Langmuir, on considère les systèmes à l'état stationnaire, c'est-à-dire, que le nombre de molécules qui s'adsorbent et le même que le nombre de celles qui désorbent. Le système est donc considéré à l'équilibre (tout déplacement est réalisé assez lentement pour éviter les différences de température évoquées plus haut, dans le cas de la physisorption).

B.I.6. Comment va varier l'équilibre d'adsorption lors d'une élévation isotherme de la pression du gaz ? Justifier.

B.I.7. De la même manière, quel sera l'effet d'une élévation de température isobare ? Justifier.

On note θ_A la fraction surfacique recouverte par adsorption, ou taux de recouvrement, du composé A, en supposant la surface uniforme et homogène et les sites indépendants les uns des

autres. On considère le système à l'équilibre thermodynamique, soit le fait que la réaction d'adsorption suivante a atteint son équilibre :



B.I.8. Établir la relation liant θ_A , k_a^A (vitesse d'adsorption), k_d^A (vitesse de désorption) et la pression partielle en A, P_A .

B.I.9. On considère cette fois plusieurs espèces A, B, C, etc en compétition vis-à-vis de l'adsorption sur une même surface. Établir l'expression du taux de recouvrement en A θ_A en fonction des pressions partielles des différents composés, du rapport K_A des constantes d'adsorption et de désorption de A et des rapports K_i des constantes d'adsorption et de désorption des composés i.

II Détermination expérimentale des surfaces spécifiques

L'idée, pour la technique développée ici, est de dégazer le solide à étudier, puis le peser sous vide. Ensuite, on adsorbe une quantité de gaz connu jusqu'à saturation. Le volume de gaz adsorbé est alors mesuré par la pression. Connaissant la surface des molécules de gaz, il est alors possible de déterminer la surface spécifique.

B.II.1. Pourquoi dégazer initialement l'échantillon solide ?

L'adsorption du dihydrogène sur un film de germanium à 278 K donne les valeurs suivantes :

| | | | | | |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| P (Pa) | 11,2 | 29,2 | 47,5 | 108,7 | 133,3 |
| V_{ads} (cm ³ , 278 K) | 0,0226 | 0,0353 | 0,0439 | 0,0629 | 0,0685 |

On sait par ailleurs qu'un mélange de dihydrogène et de deutérium au contact de germanium conduit à du HD et que la relation précédemment démontrée partie I.2 devient ici :

$$\theta_H = \frac{\sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}} \quad (2)$$

B.II.2. Dédurre de la relation ci-dessus l'expression de P_{H_2} .

B.II.3. Représenter l'isotherme de Langmuir $V_{ads}(P_{H_2})$. On dira que l'isotherme est de type I : les espèces sont adsorbées en monocouche.

B.II.4. Rappeler la relation entre le volume de gaz adsorbé, le volume maximal de gaz adsorbé V_m (saturation) et la fraction surfacique recouverte par adsorption.

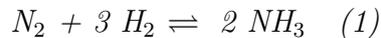
B.II.5. Proposer une reformulation permettant de déterminer graphiquement ou par régression K_{H_2} et V_m à partir d'une droite.

B.II.6. Déterminer K_{H_2} et V_m .

C Applications à l'étude de réactions en catalyse hétérogène

I Synthèse minérale : l'ammoniac

L'ammoniac, dont la production mondiale annuelle atteint les 100 Mt, est un composé simple, synthétisé selon un procédé ancien (1913). Le principe repose sur la réaction directe de l'hydrogène avec l'azote selon un processus équilibré :



C.I.1. Déterminer la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction d'hydrogénation du diazote (1).

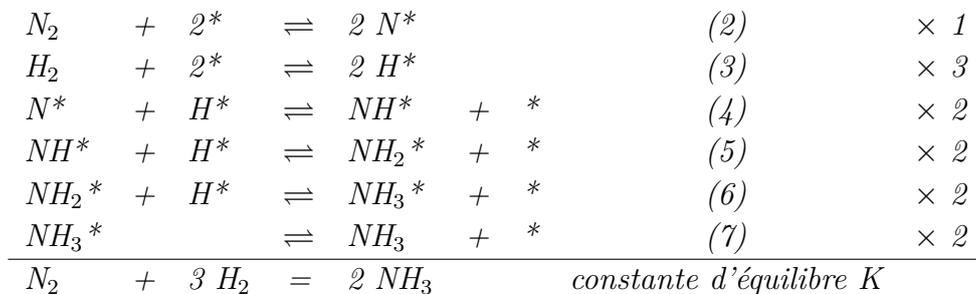
C.I.2. La réaction peut-elle se dérouler, selon les critères thermodynamiques ?

C.I.3. Pour quelle raison faut-il envisager une catalyse ?

C.I.4. Quelle pression d'hydrogène, supposé parfait dans les conditions de la réaction, est nécessaire dans un cylindre de 10 m³ pour synthétiser 1t d'ammoniac ?

Les gaz, précédemment traités, sont mis à réagir en présence de fer α , élaboré de façon à contenir certaines impuretés qui permettent une réactivité plus élevée et à diminuer la taille des pores de surface, pour une meilleure résistance aux élévations de températures.

Le mécanisme fait intervenir 6 étapes, l'étape cinétiquement déterminante étant l'étape d'adsorption du diazote sur le catalyseur :



C.I.5. Le modèle de *Langmuir* est-il approprié pour cette étude ? Justifier.

C.I.6. Donner, en la justifiant, l'expression de la vitesse de réaction r , en fonction de r_a et r_d .

C.I.7. Justifier la possibilité d'appliquer la loi d'action des masses pour les étapes (3) à (7). Pourquoi la réaction (2) ne vérifie-t-elle pas cette loi ?

II Synthèse organique : l'hydrogénation catalytique

II.1 Principe général

C.II.1. Donner le bilan de l'hydrogénation du but-1-ène.

C.II.2. On souhaite hydrogéner 5 g de ce composé. Quel volume d'hydrogène à la pression de 50 bar est nécessaire pour réaliser cette transformation ?

C.II.3. Donner le mécanisme de cette réaction lors d'une catalyse sur Nickel de Raney, sachant que l'hydrogène est d'abord dissocié et que la réaction intervient entre espèces adsorbées.

C.II.4. Quels produits peut-on obtenir *a priori* par hydrogénation du 2-méthoxy-3-méthylpent-2-ène ?

C.II.5. On n'obtient en réalité que l'isomère *syn* (par rapport aux atomes d'hydrogène). Donner la configuration absolue des deux carbones asymétriques du produit de réaction.

C.II.6. Quelles différences pourra-t-on constater entre le réactif et le produit en spectroscopie IR ?

C.II.7. Rappeler, à ce titre, le principe physique de la spectroscopie IR.

C.II.8. Justifier la sélectivité observée lors de la réaction d'hydrogénation en catalyse hétérogène.

II.2 Application en synthèse

On utilise, en synthèse organique, les propriétés différentes des catalyseurs.

C.II.9. Quelle est la particularité du palladium de Lindlar en hydrogénation catalytique ?

C.II.10. Représenter, sous forme d'un tableau, les formules semi-développées des produits des réactions d'hydrogénation des composés suivants (figure (1)) sur a) nickel de Raney, b) palladium de Lindlar (l'hydrogène est supposé en large excès) :

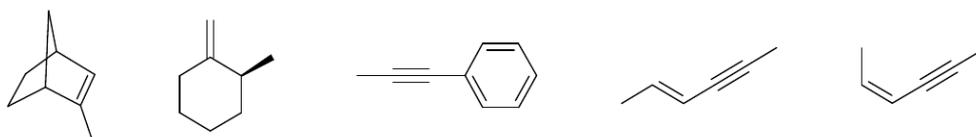


FIGURE 1 – Substrats.

III Synthèse bio-organique : synthèse de Merrifield

Pour ses travaux sur la synthèse sélective des peptides, Robert Bruce Merrifield a obtenu le prix Nobel de chimie en 1984.

III.1 Synthèse de peptides

Pour comprendre la problématique liée à cette synthèse, nous allons envisager la formation du dipeptide Asp-Phe à partir de l'acide aspartique (acide 2-aminobutandioïque) et de la phénylalanine (acide 2-amino-3-phénylpropanoïque).

C.III.1. Représenter les deux réactifs, sachant qu'ils sont de la série *L*.

C.III.2. Donner la configuration absolue de chaque réactif.

C.III.3. Quels produits peut-on attendre par réaction directe entre ces deux acides aminés ?

C.III.4. Comment se nomme la fonction chimique formée (en chimie) ?

Pour pallier ce problème, on envisage d'utiliser des groupements protecteurs.

C.III.5. Proposer deux groupements protecteurs pour la fonction amine (différents de ceux proposés ci-après).

On utilise en pratique des groupements de type carbamate pour la fonction amine, tel le Boc (1,1-diméthyléthoxycarbone), le Cbz (phénylméthoxycarbone) ou encore Fmoc (fluorénylméthoxycarbone) et des groupements ester pour la fonction acide carboxylique.

C.III.6. Représenter la glycine (acide 2-aminoéthanoïque) protégée par chacun des groupements proposés.

C.III.7. Que doivent absolument vérifier ces groupements protecteurs ? On les nomme alors groupements orthogonaux.

C.III.8. Proposer alors une synthèse de l'aspartame, qui est le composé Asp-Phe-OMe, soit le dimère acide aspartique-phénylalanine protégé sur l'acide carboxylique.

Le problème des synthèses directes est la difficulté d'obtention de polypeptides purs. En effet, il peut rester des réactifs en solution qui peuvent interférer dans l'étape suivante. En milieu homogène, il est coûteux en temps, produit et moyens de purifier chaque intermédiaire. L'idée de la synthèse des peptides selon Merrifield est d'utiliser une résine solide fonctionnalisée, les réactions se déroulant à la surface de celle-ci.

III.2 Vers une synthèse spécifique

*Merrifield a utilisé un copolymère styrène-*p*-chlorométhylstyrène-divinylbenzène pour former sa résine. On obtient un polymère thermodurcissable car réticulé, fonctionnalisé.*

C.III.9. Quel monomère est responsable de la réticulation dans ce polymère ?

C.III.10. Quel est le rôle de chacun des autres composés utilisés dans l'élaboration de la résine ?

C.III.11. Quelle fonction d'un acide aminé peut alors être liée à la résine ?

C.III.12. Proposer alors une séquence permettant la synthèse de Gly-Ala-Leu, Gly étant la glycine (acide 2-aminoéthanoïque), Ala l'alanine (acide 2-aminopropanoïque) et Leu la leucine (acide 2-amino-4-méthylpentanoïque).

Annexe

Données thermodynamiques

| | | | |
|---|----------------|----------------|-----------------|
| | N ₂ | H ₂ | NH ₃ |
| $\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹) | 0 | 0 | -46,3 |
| S_f^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) | 191,5 | 130,6 | 192,3 |
| C_p^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) | 29,1 | 28,8 | 35,1 |

Données calculatoires

| | | | | |
|--------------------------------------|----|----|----|---|
| Atomes | C | O | N | H |
| Masse molaire en g.mol ⁻¹ | 12 | 16 | 14 | 1 |

Masse volumique de la silice amorphe : 2,3 g.cm⁻³

Données spectroscopiques

Fréquences d'absorption Infra-Rouge (pour des composés non aromatiques, non conjugués)

| Liaison | Type de composé | Nombre d'onde (cm ⁻¹) | Intensité |
|---------|--|-----------------------------------|---------------------|
| C-H | alcanes | 2850-2960 | forte |
| C-H | alcènes | 3010-3100 | moyenne |
| C-H | alcynes | 3300 | forte |
| C-C | alcanes | 600-1500 | faible |
| C=C | alcènes | 1620-1680 | forte à très faible |
| C≡C | alcynes | 2100-2260 | variable |
| C≡N | nitriles | 2200-2300 | variable |
| C-O | alcools, acides carboxyliques esters, éthers, | 1000-1300 | forte |
| C=O | aldéhydes | 1720-1740 | forte |
| C=O | cétones | 1705-1725 | forte |
| C=O | acides carboxyliques | 1700-1725 | forte |
| C=O | esters | 1735-1750 | variable |
| O-H | alcools libres | 3590-3650 | variable, fine |
| O-H | alcools liés | 3200-3500 | forte, large |
| O-H | acides carboxyliques liés | 2500-3000 | variable, large |

★ ★
★