

**ECOLES NORMALES SUPERIEURES  
CONCOURS D'ADMISSION 2019**

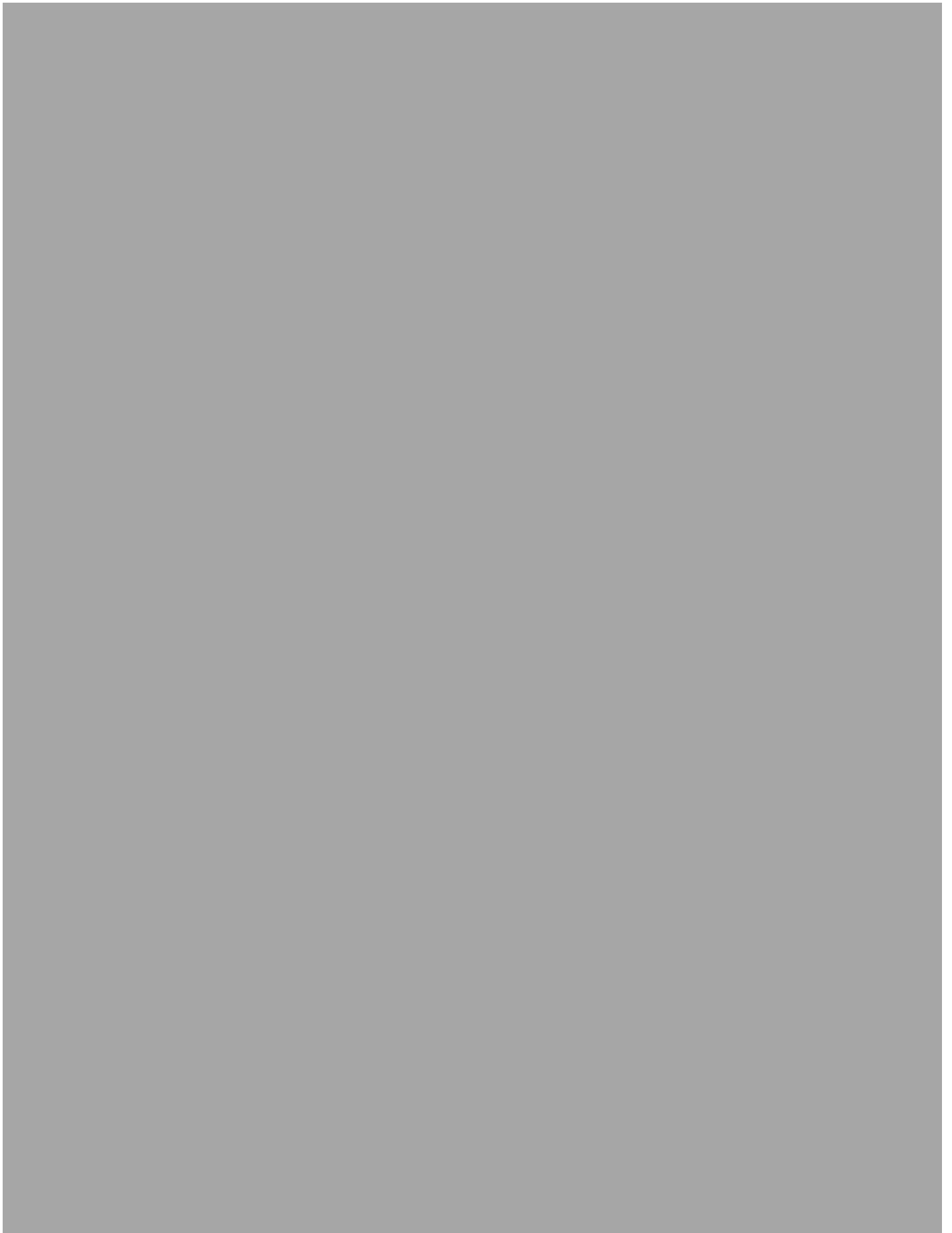
**MERCREDI 24 AVRIL 2019 - 8h00 – 14h00**

**FILIERE PC - Epreuve n° 7**

**COMPOSITION DE CHIMIE B  
(U)**

*Durée : 6 heures*

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



Le sujet comprend 18 pages numérotées de 1 à 18.

★ ★ ★

Les parties 1 et 2 sont indépendantes. Si au cours de l'épreuve un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre. Une indication du poids relatif de chaque partie dans le barème total est donnée à la suite du titre.

## 1 Première partie : Synthèse de l'atropurpurane

*Cette partie représente environ 50 % du total des points.*

*Un soin particulier est attendu dans l'écriture des mécanismes réactionnels ; les formules utilisées devront obligatoirement être des formules de LEWIS et faire apparaître les doublets non liants, les lacunes électroniques et les formes mésomères des intermédiaires réactionnels s'il y a lieu. Les molécules présentées dans cette partie étant assez complexes, l'écriture des mécanismes, lorsqu'elle est demandée dans la question, pourra se faire sous une forme simplifiée (les parties de la molécule non impliquées dans le mécanisme réactionnel seront écrites avec les symboles R, R', R"...).*

Cible de nombreuses tentatives inachevées en raison de sa structure polycyclique complexe, l'atropurpurane (Figure 1), diterpène de la famille des arcutanes, a été synthétisé pour la première fois sous sa forme racémique en 2016.

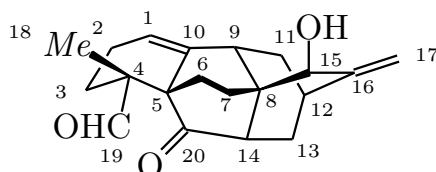


FIGURE 1 – Structure de l'atropurpurane.

**Q. 1.** Indiquer quels sont les atomes de carbone stéréogènes (asymétriques) dans l'atropurpurane. Donner le descripteur stéréochimique (configuration absolue) du centre stéréogène numéroté 4 dans la figure 1. Justifier la réponse.

### 1.1 Étude préliminaire

Chauffé dans le chlorobenzène à 132 °C, le propénoate d'hexa-3,5-diène-1-yle **1** réagit pour conduire au composé **2** sous la forme d'un mélange de diastéréoisomères **2a** et **2b** dans un rapport 92 : 8 (Figure 2).

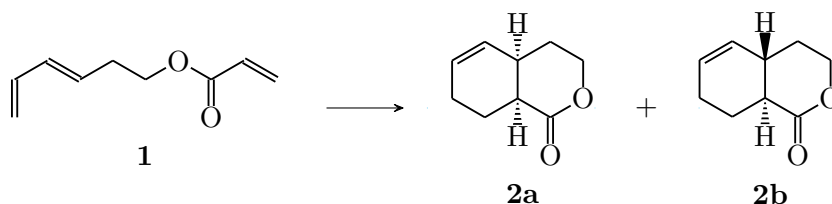


FIGURE 2 – Formation de **2a** et **2b** à partir de **1**

**Q. 2.** Écrire le mécanisme de cette réaction et donner son nom.

**Q. 3.** Proposer une explication pour la formation préférentielle du diastéréoisomère **2a**.

**Q. 4.** À l'issue de la réaction, les diastéréoisomères **2a** et **2b** sont séparés et isolés. Le composé **2a** est-il énantiomériquement pur ? Justifier la réponse.

## 1.2 Synthèse du cœur pentacyclique

La synthèse de l'atropurpurane commence avec la préparation de l'intermédiaire **6** au départ de l'aldéhyde **3**. Ce dernier réagit tout d'abord avec le chlorure de phosphonium **4** traité par le *tert*-butanolate de potassium (*tBuOK*) dans le THF à 0 °C. Le composé formé **5** est alors traité par l'iodure de sodium (NaI) et le chlorure de triméthylsilane ( $Me_3SiCl$ ) dans l'acétonitrile pour conduire au composé **6**. Un traitement au tétrahydruoborate de sodium ( $NaBH_4$ ) dans le méthanol conduit à **7**, qui réagit avec le chlorure d'acryloyle ( $CH_2=CH-CO-Cl$ ) pour donner **8**. Une désilylation par traitement au fluorure de tétra-*n*-butylammonium (TBAF) conduit ensuite au composé **9** (Figure 3).

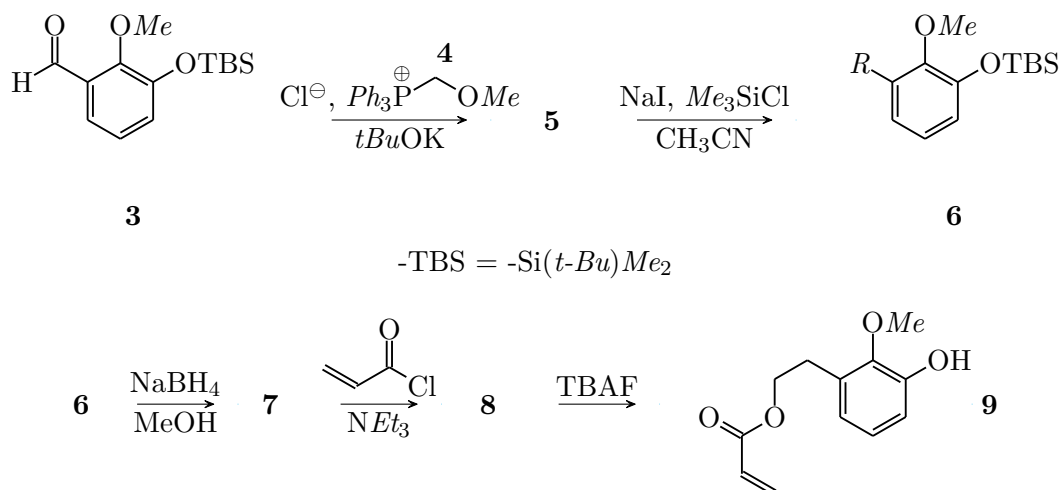


FIGURE 3 – Séquence de réactions : de l'aldéhyde **3** au composé **9**

- Q. 5.** Proposer une méthode de préparation du phosphonium **4**.
- Q. 6.** Indiquer le type de réactivité du *tert*-butanolate de potassium  $(CH_3)_3C-O^-$ ,  $K^+$ .
- Q. 7.** Nommer l'intermédiaire formé par réaction de *tBuOK* sur **4** et en proposer une structure.
- Q. 8.** Donner la structure du composé **5** formé sans préciser sa stéréochimie. Nommer la réaction qui a conduit à la formation de **5**.
- Q. 9.** Sachant que les conditions utilisées pour former **6** permettent le clivage d'éther méthylique et considérant la RMN  $^1H$  du composé **6** représenté à la figure 4, donner sa structure complétée. Attribuer les signaux dans les encadrés de la figure 4.
- Q. 10.** Donner la structure de **7** et le mécanisme de sa formation à partir de **6**.
- Q. 11.** Donner la structure de **8** et le mécanisme de sa formation par traitement de **7** avec le chlorure d'acryloyle (ou chlorure de propénoyle :  $CH_2=CH-CO-Cl$ ) en présence de triéthylamine.

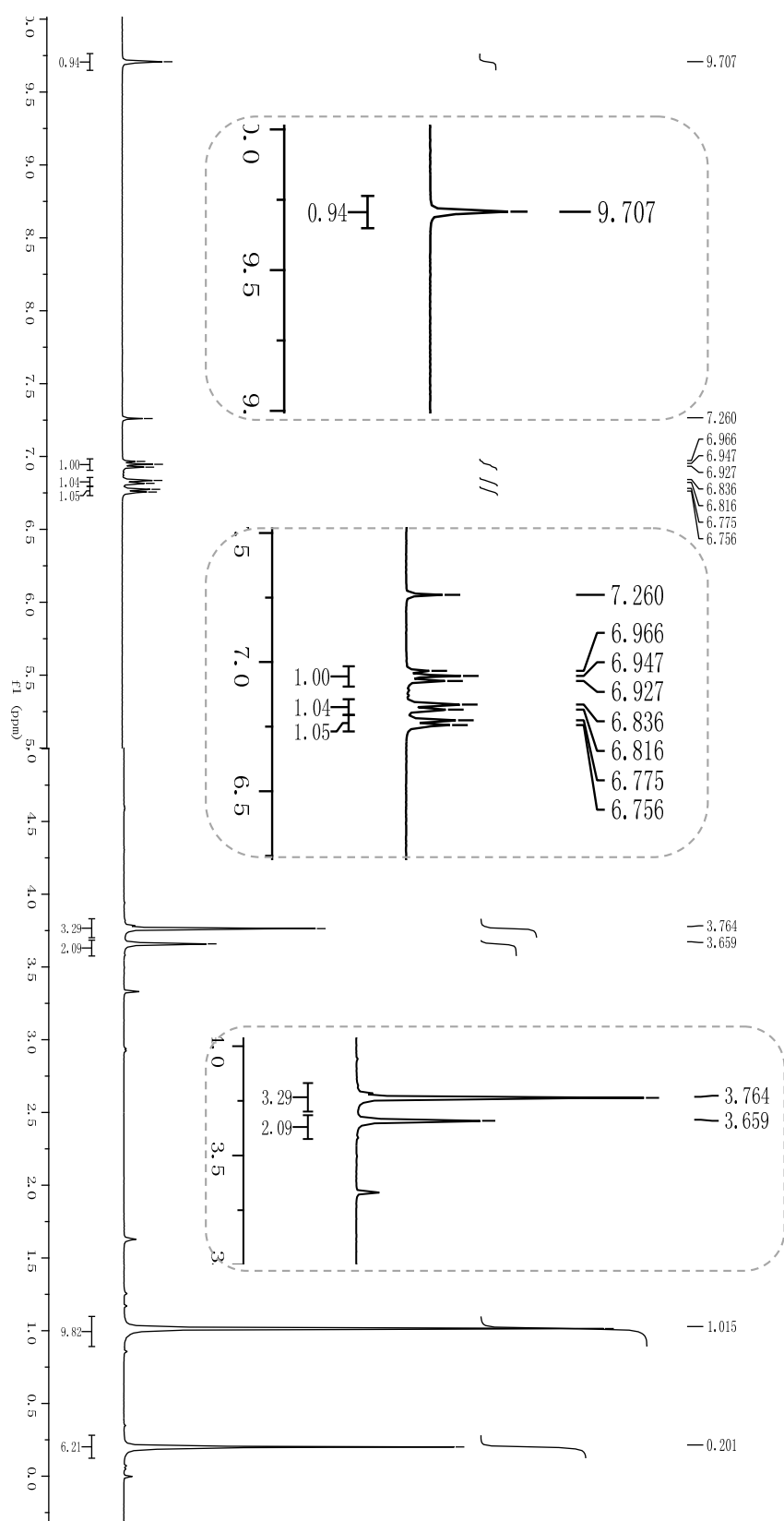


FIGURE 4 –  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du composé **6** (le signal à  $\delta = 7,26$  ppm correspond aux protons résiduels du solvant deutéré)

Le composé **9** est traité par du iodobenzène diacétate (PIDA) dans le méthanol pour former l'intermédiaire **10** non isolé. Un changement de solvant pour le xylène et un chauffage à 150 °C permettent la formation de **11** sous la forme d'un seul diastéréoisomère, générant ainsi l'unité tricyclique bicyclo[2.2.2]octane (Figure 5).

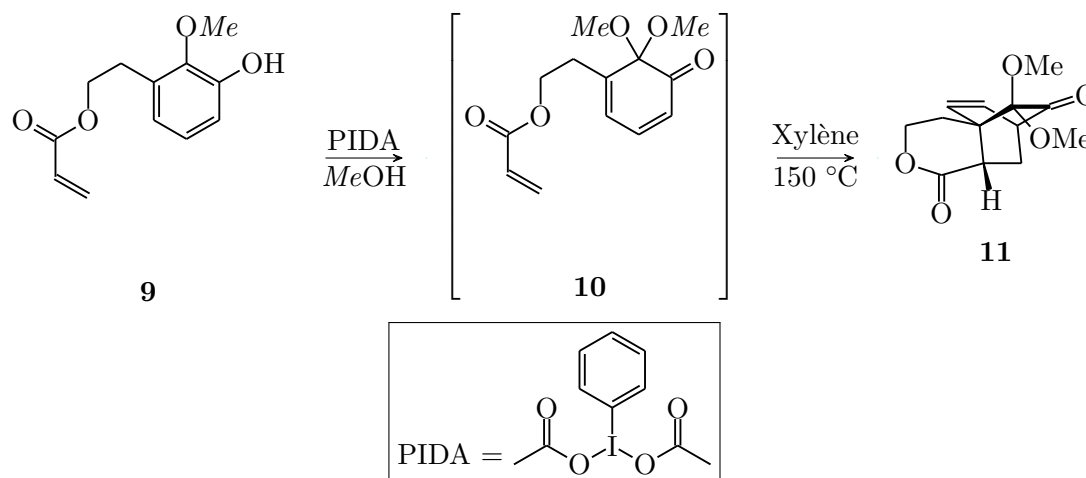


FIGURE 5 – Formation de l'unité tricyclique bicyclo[2.2.2]octane à partir de **9**

**Q. 12.** Quel est le type de réaction assurée par le réactif PIDA ?

**Q. 13.** L'intermédiaire **10** est-il chiral ? Justifier.

**Q. 14.** Quel est le nombre de stéréoisomères attendus de **11** ? Justifier et donner la relation d'isomérisie.

Après élimination des deux groupements méthoxy en présence d'iodure de samarium ( $\text{SmI}_2$ ), l'intermédiaire **12** formé réagit avec l'éthylène glycol ( $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ , 10 éq.) en présence de chlorure de triméthylsilyle ( $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Cl}$  (TMSCl, 6 éq.) pour conduire au composé **13** (Figure 6).

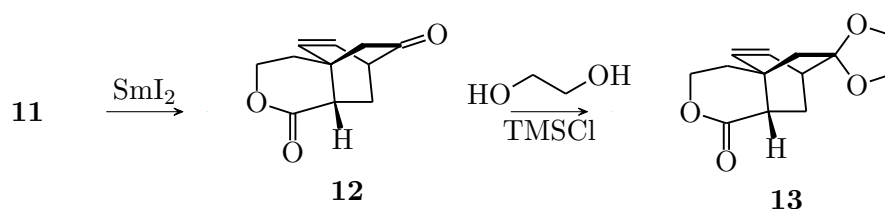


FIGURE 6 – Réaction de **12** avec l'éthylène glycol

**Q. 15.** Donner le mécanisme de la réaction d'une cétone  $RR'C=O$  avec l'éthylène glycol en présence d'un acide (que l'on notera  $\text{H}^+$ ) et donner le nom de la fonction chimique formée.

**Q. 16.** Écrire l'équation de la réaction de TMSCl avec l'éthylène glycol. En déduire le rôle du TMSCl dans la réaction de formation de **13** à partir de **12**.

Le composé **13** est traité par le triméthylaluminium  $\text{AlMe}_3$  (2,5 éq.) et l'éthanethiol  $\text{EtSH}$  (2,5 éq.) dans le dichlorométhane pour former le composé **14**, qui, soumis à une oxydation par le périodinate de Dess-Martin (DMP) conduit au composé **15**. Celui-ci réagit avec la cyclohexane-1,3-dione selon une réaction de Knoevenagel réductrice (condensation de Knoevenagel suivie de la réduction *in situ* de l'insaturation formée) en présence d'une quantité catalytique de proline **16** et de l'ester de Hantzsch **17** comme donneur d'hydrure (Figure 7).

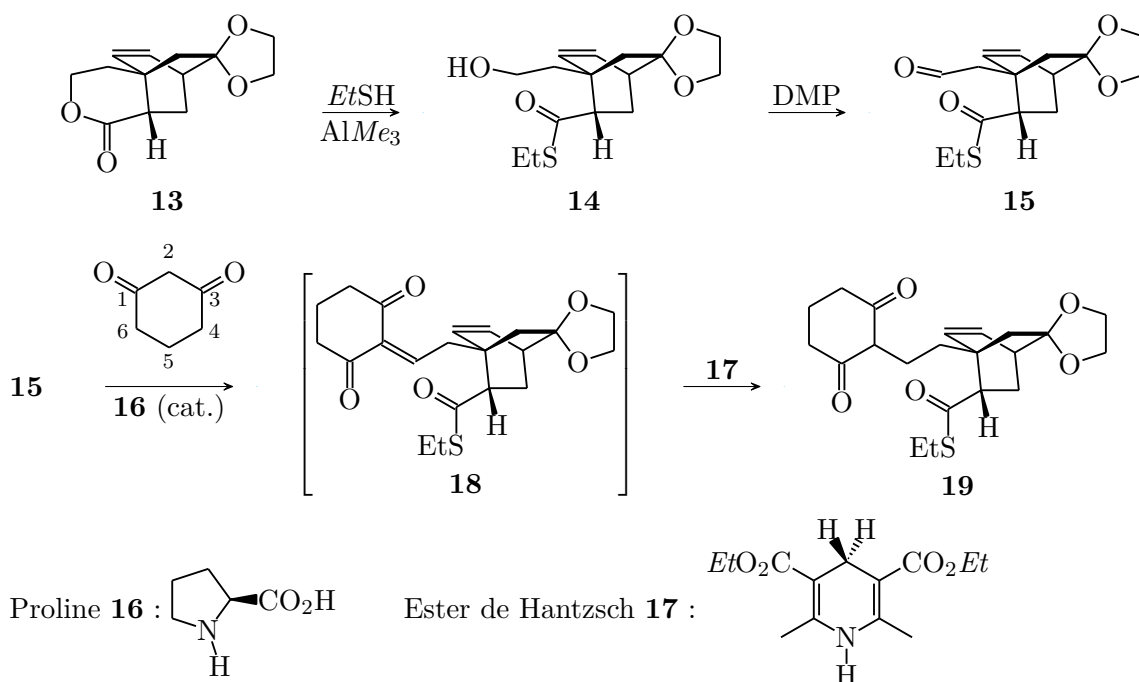


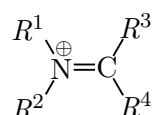
FIGURE 7 – Séquence de transformations **13**  $\rightarrow$  **19**

**Q. 17.** Donner la structure de Lewis du triméthylaluminium  $\text{AlMe}_3$ . En déduire son rôle dans la réaction de **13** à **14**.

**Q. 18.** Proposer un mécanisme pour cette réaction **13**  $\rightarrow$  **14**.

**Q. 19.** Quel est l'atome de carbone portant les atomes d'hydrogène les plus acides dans la cyclohexane-1,3-dione ? Justifier.

Les amines secondaires ( $R^1R^2\text{NH}$ ) peuvent réagir avec des dérivés carbonyles ( $R^3R^4\text{C}=\text{O}$ ) pour former des iminiums :



**Q. 20.** Considérant les fonctions carbonyles présentes dans l'intermédiaire **15** et dans la cyclohexane-1,3-dione, indiquer la fonction la plus réactive vis-à-vis de la formation d'un iminium. Justifier.

**Q. 21.** Quels rôles peut jouer la proline **16** ? Proposer alors un mécanisme pour la formation de l'intermédiaire **18** issu de la condensation de Knoevenagel.

La réduction *in situ* de **18** à **19** fait intervenir un donneur de proton et un donneur d'hydrure. L'ester de Hantzsch **17** joue le rôle de donneur d'hydrure.

**Q. 22.** Justifier cette réactivité de l'ester de Hantzsch et donner la structure du sous-produit formé. Qui joue le rôle de donneur de proton dans cette réaction ?

Le composé **19** est ensuite soumis à une séquence réactionnelle conduisant à la cyclisation diastéréosélective par la formation de la liaison C5-C20 générant le cycle E (composé **20**, Figure 8). Afin d'obtenir le cœur pentacyclique de l'atropurpurane dans le composé **22**, le cycle B doit être fermé par formation de la liaison C9-C10 (Figure 8).

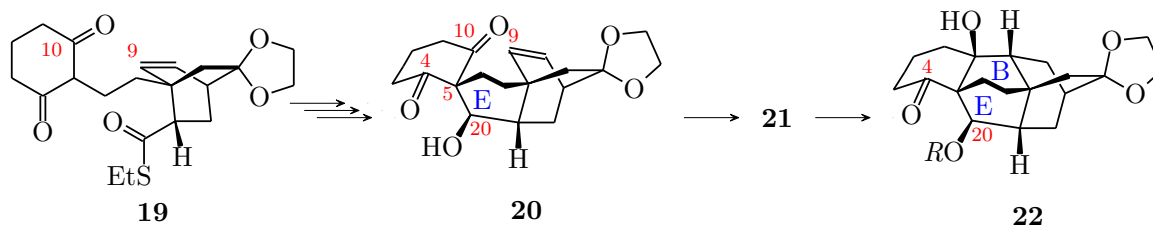


FIGURE 8 – Formation du cœur pentacyclique de l'atropurpurane

Deux conformations du composé **20** peuvent être envisagées dans lesquelles le cycle E se trouve respectivement en conformation chaise (A) et en conformation bateau (B) (Figure 9).

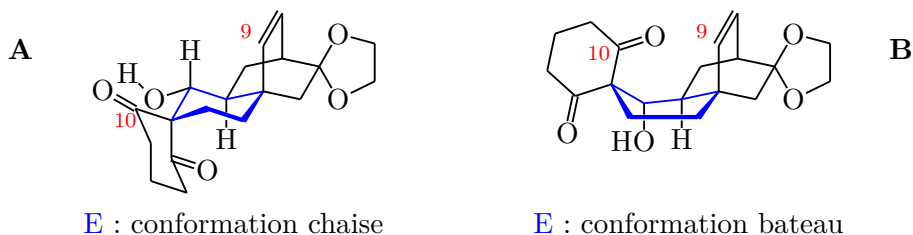


FIGURE 9 – Conformations possibles du composé **20**

**Q. 23.** Quelle conformation faut-il privilégier pour permettre la cyclisation C9-C10 ?

**Q. 24.** Quelle conformation semble la plus stable ? Justifier.

**Q. 25.** Proposer une stratégie afin de stabiliser la conformation réactive vis-à-vis de la cyclisation et proposer une structure pour l'intermédiaire **21** correspondant.

L'intermédiaire **21** est cyclisé pour former le composé **22** possédant la structure pentacyclique de l'atropurpurane sous la forme d'un seul diastéréoisomère.

### 1.3 Synthèse de l'atropurpurane

La fin de la synthèse de l'atropurpurane a été réalisée à partir du composé **23** (Figure 10). Celui-ci, de formule moléculaire  $C_{25}H_{40}O_5Si$ , réagit avec un excès de chlorure de thionyle ( $SOCl_2$ ) dans la pyridine à  $0\text{ }^\circ\text{C}$  pour conduire au composé **24** de formule  $C_{25}H_{38}O_4Si$ . Celui-ci est ensuite traité par l'acide para-toluènesulfonique (APTS) dans un mélange acétone/eau à  $40\text{ }^\circ\text{C}$  pour former le composé **25** de formule  $C_{23}H_{34}O_3Si$ . Ce dernier est sélectivement transformé en composé **26** de formule  $C_{24}H_{36}O_2Si$ . **26**, traité par de l'iodure de triméthylsulfonium ( $I^-$ ,  $(CH_3)_3S^+$ ) en présence de *t*-BuOK dans un mélange DMSO/THF conduit à l'époxydation de la fonction carbonylée de **26** (réaction de Corey-Chaykovsky) et à la formation du produit **27** de formule  $C_{25}H_{38}O_2Si$ . L'ouverture de la fonction époxyde de **27** par un traitement par l'éthérate de trifluorure de bore ( $BF_3 \cdot OEt_2$ ) dans le toluène à  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  conduit au composé **28** sous la forme d'un diastéréoisomère unique (Figure 10).



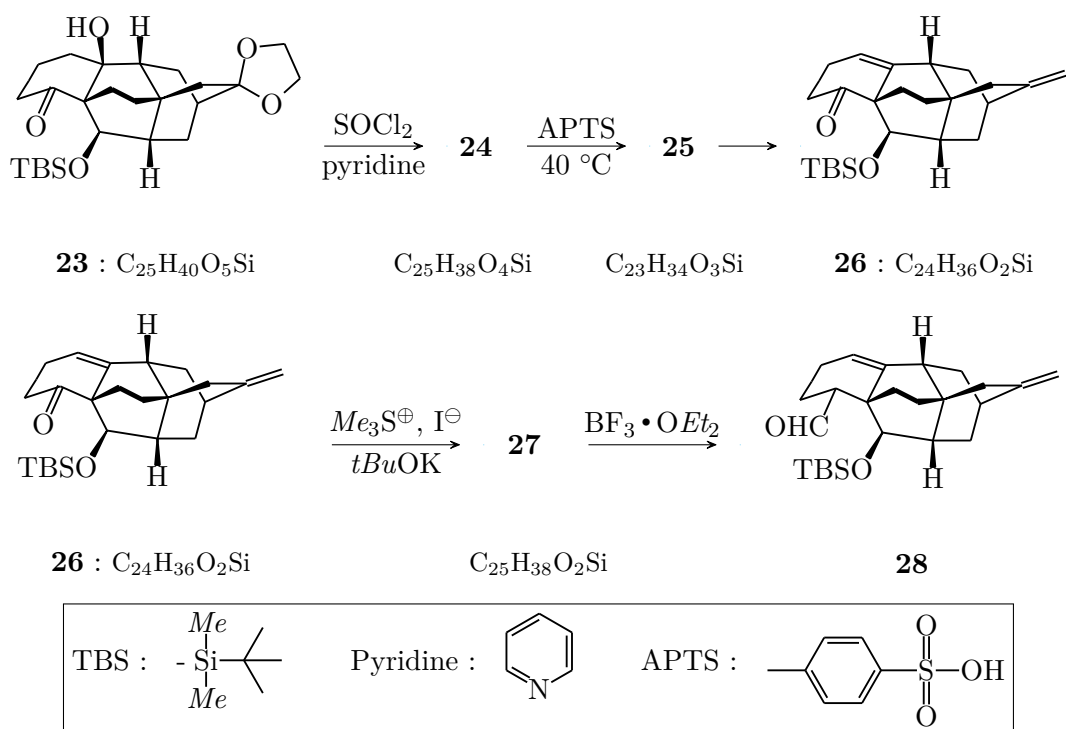


FIGURE 10 – Modifications du cœur pentacyclique

**Q. 26.** Donner la structure du composé **24** et l'équation de la réaction. Quel est le rôle de la pyridine et de  $SOCl_2$  ?

**Q. 27.** Donner la structure du composé **25**.

**Q. 28.** Proposer des conditions permettant d'obtenir le composé **26** à partir de **25**. Justifier la régiosélectivité de la réaction.

La réaction conduisant à **28** à partir de **27** peut être schématisée comme dans la figure 11 :

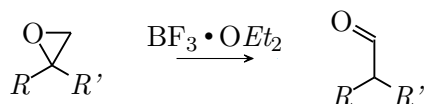


FIGURE 11 – Transformation d'un époxyde en aldéhyde

**Q. 29.** Donner la structure de Lewis de  $BF_3$ . À quelle catégorie de réactif appartient-il ?

**Q. 30.** Proposer un mécanisme pour cette réaction sachant qu'elle fait intervenir une transposition (un réarrangement).

**Q. 31.** En déduire la structure du composé **27**. Combien peut-on, *a priori*, obtenir de stéréoisomères de **27** ? Justifier la réponse et donner la relation d'isomérisation.

Le groupement protecteur de la fonction alcool secondaire de **28** est ensuite déprotégé par un traitement au fluorure de tétrabutylammonium (TBAF) conduisant à l'alcool correspondant **29** sous la forme d'un mélange de diastéréoisomères. **29** est ensuite converti en cétone pour conduire au composé **30** (mélange de diastéréoisomères 1 : 1). Ce dernier, traité par *t-BuOK* (4,0 éq.) et l'iodométhane (*Me-I*, 10,0 éq.) dans le *tert*-butanol permet l'obtention du composé **31** sous la forme d'un mélange de diastéréoisomères **31a** et **31b** en proportions 5 : 1. Le diastéréoisomère majoritaire **31a** est séparé et utilisé dans la fin de la synthèse de l'atropurpurane (Figure 12).

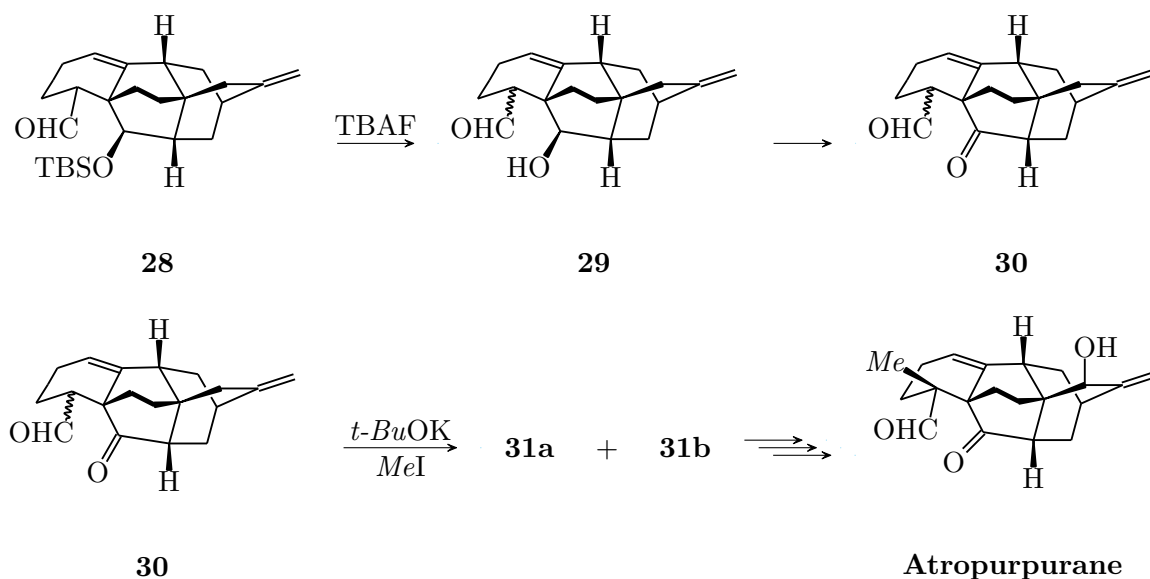


FIGURE 12 – Dernières étapes de la synthèse de l'atropapurane

**Q. 32.** Proposer un réactif permettant la transformation de **29** en **30**. De quel type de réaction s'agit-il ?

**Q. 33.** Donner les structures des composés **31a** et **31b** et écrire le mécanisme conduisant à leur formation.

**Q. 34.** Expliquer la régiosélectivité de cette réaction.

**Q. 35.** Expliquer la stéréosélectivité de cette réaction.

**Q. 36.** Comment peut-on séparer les deux diastéréoisomères ?

Trois dernières étapes de synthèse permettent d'installer l'alcool allylique et d'obtenir l'atropapurane. Le spectre de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton du ( $\pm$ )-atropapurane est décrit ci-dessous :

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, solvant  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  **9,66** (s, 1H), **5,60** (t,  $J = 4,0$  Hz, 1H), **5,15** (d,  $J = 2,8$  Hz, 1H), **5,05** (d,  $J = 2,8$  Hz, 1H), **4,14** (s, 1H), 2,74 – 2,70 (m, 1H), 2,37 (s, 1H), 2,21 (d,  $J = 11,6$  Hz, 1H), 2,10 – 1,96 (m, 5H), 1,92 – 1,81 (m, 2H), 1,70 – 1,55 (m, 4H), 1,23 – 1,19 (m, 1H), **1,03** (s, 3H)

Les déplacements chimiques sont indiqués en ppm par rapport au tétraméthylsilane (s : singulet ; d : doublet ; dd : doublet de doublet, t : triplet, m : multiplet). Une table de déplacements chimiques est donnée à la fin de l'énoncé.

**Q. 37.** Attribuer les signaux indiqués en gras. Justifier la réponse.

## 2 Seconde partie : Synthèse et propriétés d'adsorption de solides hybrides poreux

*Cette partie représente environ 50 % du total des points.*

Les matériaux poreux tels que les zéolithes ou les charbons actifs présentent de nombreuses applications industrielles, notamment dans les domaines du stockage ou de la séparation de gaz ainsi que de la catalyse hétérogène. Depuis une vingtaine d'années, une nouvelle classe de composés poreux appelés solides hybrides poreux cristallisés est largement étudiée. Ces solides sont formés par assemblage de cations inorganiques avec des ligands organiques, donnant ainsi accès à un très large nombre de composés dont les propriétés (porosité, stabilité...) peuvent être ajustées grâce à un choix de réactifs adéquats. Cette partie s'intéresse à la synthèse d'une famille de matériaux de ce type et à l'étude de leurs propriétés d'adsorption de gaz.

*Des données pertinentes pour cette partie sont fournies en annexe à la fin du sujet.*

### 2.1 Synthèse et caractérisation de matériaux poreux

On se propose d'étudier la synthèse d'un matériau formé par réaction en solution dans l'eau de l'acide téréphtalique (Figure 13) et d'un cation métallique M trivalent ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ). Le processus fondamental associé à la synthèse de ce matériau est la coordination d'un acide carboxylique du ligand sur le cation métallique.

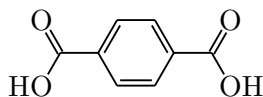


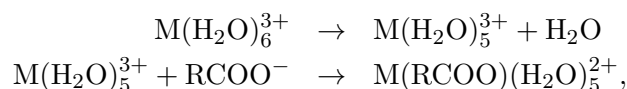
FIGURE 13 – Acide téréphtalique

**Q. 38.** La solubilité de l'acide téréphtalique permet-elle la synthèse du matériau à température ambiante? Proposer une méthode pour augmenter cette solubilité.

**Q. 39.** Afin de synthétiser le solide à base de  $\text{Fe}^{3+}$ , la présence conjointe en solution d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  ainsi que d'acide téréphtalique partiellement déprotoné est nécessaire. Expliquer dans quelle gamme de pH il est judicieux de se placer pour effectuer cette synthèse.

**Q. 40.** Donner la configuration électronique des ions  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  à l'état fondamental.

En solution aqueuse acide, les cations métalliques présentant une couche d partiellement occupée sont présents sous la forme de complexes octaédriques  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . La coordination d'un anion carboxylate sur le cation métallique se fait selon le mécanisme dissociatif suivant :



dont la première étape est cinétiquement déterminante.

Le diagramme d'orbitales moléculaires du complexe  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  est représenté dans la Figure 14.

**Q. 41.** Effectuer le peuplement des orbitales dans le cas de  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .

**Q. 42.** Dans le cas du complexe  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , les orbitales 7, 8, 9, 10, 11 possèdent chacune un électron. Indiquer quel autre peuplement de ces orbitales serait envisageable. Proposer un argument énergétique expliquant que ce dernier est moins stable.

**Q. 43.** Sachant que les orbitales 10 et 11 sont antiliantes, interpréter les différences de constantes de vitesse expérimentales données dans le tableau 1.

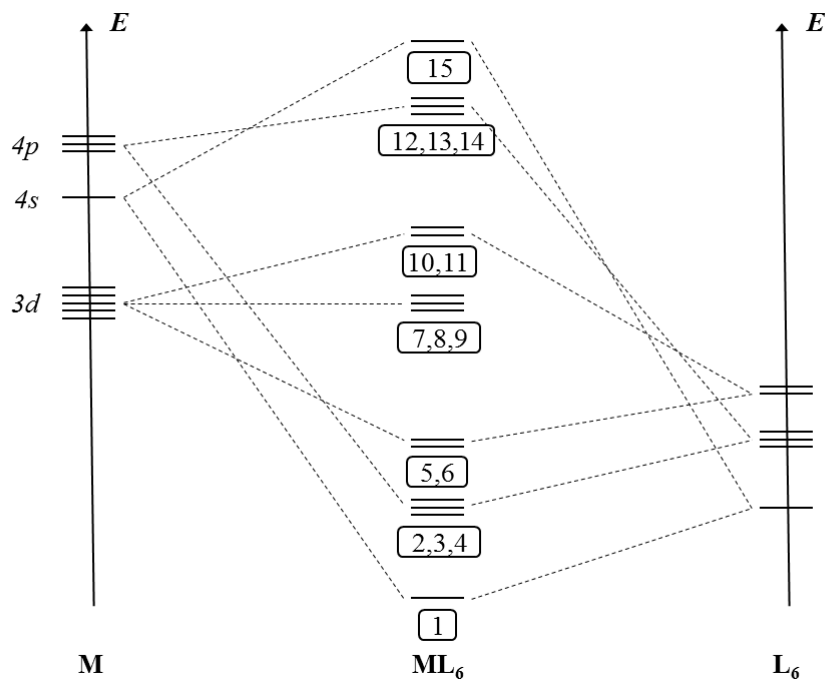


FIGURE 14 – Diagramme d’orbitales moléculaires du complexe  $M(H_2O)_6^{3+}$  où le ligand  $H_2O$  est noté L.

Complexe	$k$ ( $s^{-1}$ )
$Cr(H_2O)_6^{3+}$	$2,4 \times 10^{-6}$
$Fe(H_2O)_6^{3+}$	$1,6 \times 10^2$

TABLEAU 1 – Constantes de vitesse de dissociation des complexes à 293 K

**Q. 44.** Commenter les différences entre les conditions expérimentales utilisées pour synthétiser les deux complexes données dans le tableau 2.

Le matériau solide cristallise sous la forme d’un réseau tridimensionnel formé de chaînes composées de cations  $M^{3+}$  en symétrie octaédrique liés entre eux par des acides téréphtaliques (Figure 15A). Ce réseau définit ainsi des pores unidimensionnels en forme de losanges dans un plan orthogonal à l’axe  $\vec{c}$  du solide (Figure 15B). Suivant les conditions expérimentales, le matériau peut être présent sous deux formes différentes : une forme dite ouverte (Figure 15C) et une forme dite fermée (Figure 15D).

**Q. 45.** Proposer une technique expérimentale permettant de déterminer ces structures.

Les paramètres structuraux associés aux formes fermée et ouverte du composé synthétisé avec des ions  $Cr^{3+}$  sont donnés dans le tableau 3 .

**Q. 46.** Calculer la masse volumique des deux formes cristallines.

Métal	temps de réaction (h)	Température (°C)
Cr <sup>3+</sup>	72	220
Fe <sup>3+</sup>	48	150

TABLEAU 2 – Conditions de synthèse des matériaux à base de Cr<sup>3+</sup> et de Fe<sup>3+</sup>

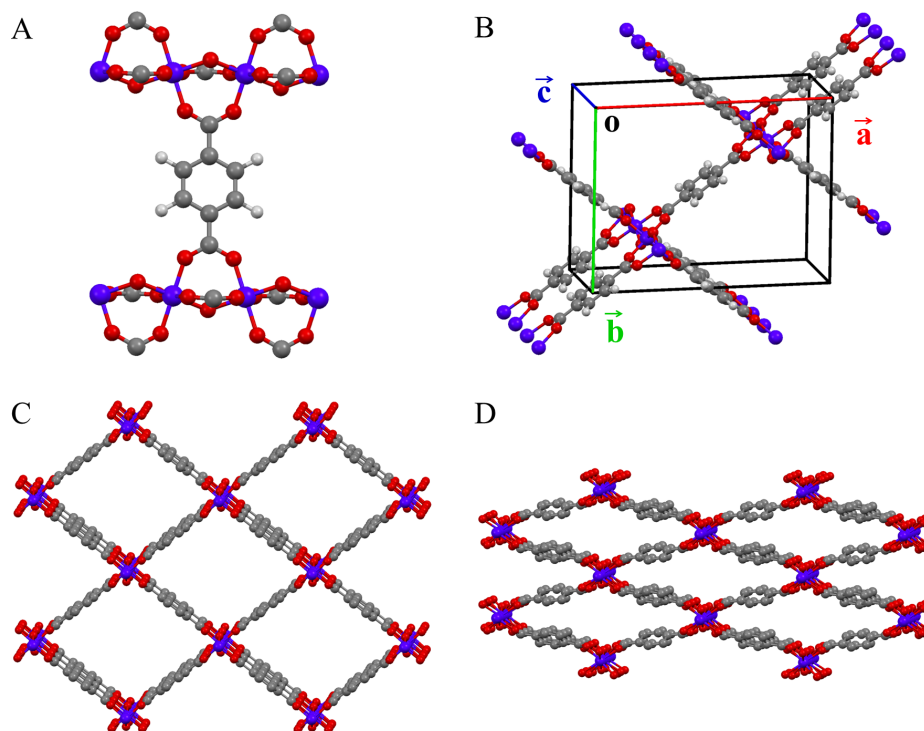


FIGURE 15 – Structure du solide hybride poreux. **A)** Mise en évidence du mode de coordination de l'acide téréphtalique avec les ions  $M^{3+}$  ; **B)** Représentation d'une maille dans la forme ouverte, avec les axes  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  ; **C)** Structure du solide dans sa forme ouverte ; **D)** Structure du solide dans sa forme fermée. Les atomes sont représentés avec les couleurs suivantes :  $M$  en violet,  $C$  en gris,  $O$  en rouge et  $H$  en blanc. Les atomes d'hydrogène sont omis dans les représentations **C** et **D**

**Q. 47.** Proposer des paramètres expérimentaux pouvant gouverner la stabilité relative de ces deux phases.

Ce type de matériau peut également être préparé avec des ligands fonctionnalisés, par exemple par des groupements méthyle ou amine, comme représenté dans la figure 16.

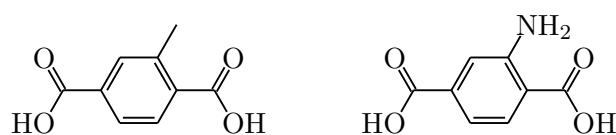


FIGURE 16 – Acide méthyl-téréphtalique et acide amino-téréphtalique

**Q. 48.** Expliquer quelle influence peuvent avoir ces fonctionnalisations sur la stabilité relative des formes ouvertes et fermées.

	Forme fermée	Forme ouverte
Formule	$\text{Cr}_4\text{O}_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_4$	$\text{Cr}_4\text{O}_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_4$
$a$ (nm)	1,97	1,67
$b$ (nm)	0,78	1,30
$c$ (nm)	0,68	0,68
Volume de maille ( $\text{nm}^3$ )	1,010	1,490
Diamètre des pores (nm)	0,35	0,85
Volume poreux ( $\text{nm}^3/\text{maille}$ )		0,390

TABLEAU 3 – Propriétés structurales du matériau dans ses formes fermée et ouverte

On s'intéresse maintenant à la porosité potentielle des deux formes cristallines. Les pores peuvent être assimilés à des canaux cylindriques orientés selon l'axe  $\vec{c}$  de diamètre précisé dans le tableau 3, correspondant à un volume libre, dit volume poreux.

**Q. 49.** Calculer le ratio entre les volumes poreux de la forme ouverte et de la forme fermée.

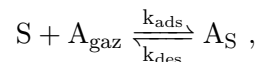
**Q. 50.** Connaissant la taille des pores, proposer des gaz pouvant s'adsorber dans les formes ouvertes et dans les formes fermées de ce solide.

**Q. 51.** En assimilant la molécule de  $\text{CO}_2$  à une sphère, estimer le nombre de molécules de  $\text{CO}_2$  adsorbables dans une maille du matériau dans sa forme ouverte. Commenter la validité de cette approximation.

## 2.2 Propriétés d'adsorption des matériaux poreux

### Adsorption sur une surface : modèle de Langmuir

On se place ici dans l'hypothèse simplifiée d'adsorption d'une molécule de gaz sur une surface plane possédant une densité surfacique de sites d'adsorption notée  $[\text{S}]_0$  et exprimée en nombre de sites par  $\text{m}^2$ . L'adsorption d'une molécule A présente en phase gaz à une pression  $P_A$  peut alors être décrite par l'équilibre suivant :



où S représente un site de surface libre,  $\text{A}_{\text{gaz}}$  une molécule en phase gaz et  $\text{A}_{\text{S}}$  une molécule A adsorbée sur le site de surface S. On notera  $[\text{S}]$  la densité de sites d'adsorption libres,  $[\text{A}_{\text{ads}}]$  la densité de sites d'adsorption occupés,  $P_A$  la pression de gaz A, et  $k_{\text{ads}}$  et  $k_{\text{des}}$  les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption respectivement.

**Q. 52.** Exprimer les vitesses d'adsorption et de désorption (notées respectivement  $v_{\text{ads}}$  et  $v_{\text{des}}$ ) en fonction de  $[\text{S}]$ ,  $[\text{A}_{\text{ads}}]$ ,  $P_A$ ,  $k_{\text{ads}}$  et  $k_{\text{des}}$ .

**Q. 53.** Exprimer la fraction  $\theta$  de sites de surface sur lesquels une molécule est adsorbée en fonction de  $[\text{S}]$  et  $[\text{A}_{\text{ads}}]$ .

**Q. 54.** A l'équilibre, montrer que la fraction  $\theta$  peut être exprimée en fonction de la pression  $P_A$  et de  $K = k_{\text{ads}}/k_{\text{des}}$ , la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption, comme suit

$$\theta = \frac{KP_A}{1 + KP_A}$$

**Q. 55.** Tracer l'allure de l'isotherme d'adsorption représentant la fraction  $\theta$  en fonction de la pression  $P_A$ . Indiquer quelle information peut être obtenue expérimentalement à partir de cette isotherme. Préciser quelle différence est attendue entre les isothermes d'adsorption du matériau dans ses formes ouverte et fermée.

**Q. 56.** Sachant que l'adsorption de gaz dans un solide poreux est un phénomène exothermique, indiquer comment évolue cette courbe en fonction de la température.

**Q. 57.** Proposer un protocole pour mesurer l'enthalpie standard d'adsorption à partir de ces courbes.

**Q. 58.** Commenter les variations des valeurs d'enthalpie standard d'adsorption de CO<sub>2</sub> à 300 K données dans le tableau 4 pour différents matériaux poreux dont les ligands sont représentés dans les figures 13 et 16. En particulier, proposer une explication pour la variation d'enthalpie d'adsorption dans le cas du solide possédant un ligand fonctionnalisé par des fonctions amine.

Métal	Ligand	Enthalpie standard d'adsorption (kJ·mol <sup>-1</sup> )
Al <sup>3+</sup>	Acide téréphtalique	-20,1
Al <sup>3+</sup>	Acide amino-téréphtalique	-38,4
Cr <sup>3+</sup>	Acide téréphtalique	-21,0

TABLEAU 4 – Enthalpie standard d'adsorption de CO<sub>2</sub> à 300 K pour différents matériaux

On considère maintenant un mélange idéal de deux gaz notés  $A$  et  $B$  à des pressions partielles  $P_A$  et  $P_B$  correspondant à une pression totale  $P$ . On note  $y_A$  et  $y_B$  les fractions molaires partielles de  $A$  et  $B$  dans le gaz. On désigne par  $\theta_A$  la fraction de sites d'adsorption occupés par des molécules  $A$ ,  $K_A$  la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption de  $A$ ,  $\theta_B$  la fraction de sites d'adsorption occupés par des molécules  $B$ ,  $K_B$  la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption de  $B$  et  $\theta$  la fraction globale de sites d'adsorption occupés. Parmi les sites occupés,  $x_A$  et  $x_B$  désignent les fractions occupées par  $A$  et  $B$  respectivement.

**Q. 59.** Montrer qu'à l'équilibre, on peut écrire

$$\begin{aligned} K_A P_A (1 - \theta) &= \theta_A \\ K_B P_B (1 - \theta) &= \theta_B . \end{aligned}$$

**Q. 60.** Exprimer  $\theta$  en fonction de  $K_A, K_B, P_A$  et  $P_B$ .

On définit la sélectivité d'adsorption, notée  $\alpha$ , comme étant

$$\alpha = \frac{x_A y_B}{x_B y_A} . \quad (1)$$

**Q. 61.** Exprimer la sélectivité  $\alpha$  en fonction de  $K_A$  et  $K_B$ .

**Q. 62.** Proposer une interprétation qualitative de la sélectivité  $\alpha$ .

**Q. 63.** Commenter les différences de sélectivité données dans le tableau 5 pour différents mélanges de gaz en fonction de la taille des molécules et de leur affinité avec le matériau poreux.

**Q. 64.** Au vu de ces sélectivités, proposer une application envisageable pour ce type de matériaux.

Mélange	Sélectivité
CO <sub>2</sub> / Ar	13,1
CO <sub>2</sub> / N <sub>2</sub>	10,1
CH <sub>4</sub> / N <sub>2</sub>	2,7
N <sub>2</sub> / Ar	1,3

TABLEAU 5 – Sélectivité d’adsorption à 0,1 bar du matériau à base d’ions Al<sup>3+</sup> et d’acide téréphtalique pour divers mélanges de gaz

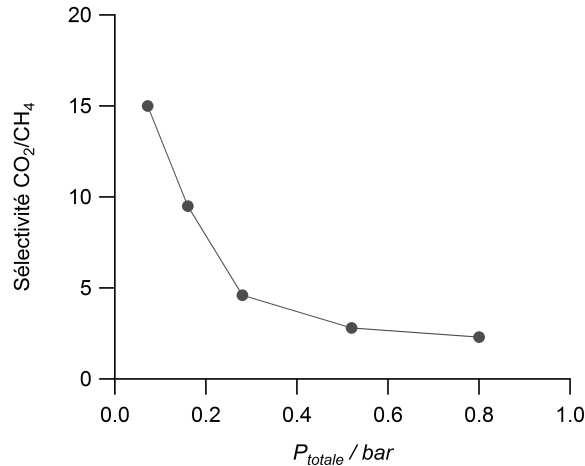


FIGURE 17 – Évolution de la sélectivité CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> en fonction de la pression pour le matériau à base d’ions Cr<sup>3+</sup> et d’acide téréphtalique

Expérimentalement, on observe que la sélectivité varie avec la pression, comme montré dans la figure 17 pour la séparation de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> avec le matériau à base d’ions Cr<sup>3+</sup> et d’acide téréphtalique.

**Q. 65.** Commenter l’évolution de la sélectivité en fonction de la pression pour la séparation CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> donné dans la figure 17. Proposer une explication à cette évolution.

### Thermodynamique d’adsorption

On souhaite maintenant étudier les propriétés thermodynamiques du processus d’adsorption d’un gaz dans un solide poreux. Dans ce cas, la transformation ne s’effectue pas à nombre de molécules constant dans le système {gaz adsorbé} et on considèrera donc pour la suite un système ouvert contenant un seul type de gaz.

**Q. 66.** Exprimer la différentielle de l’enthalpie libre  $G$  notée  $dG$  en fonction du volume  $V$ , de la pression  $P$ , de la température  $T$ , de la quantité de molécules adsorbées  $N_{ads}$ , de l’entropie  $S$  et du potentiel chimique du composé adsorbé  $\mu$ .

**Q. 67.** Montrer que l’on peut exprimer la différentielle du potentiel chimique en fonction de  $V_m$ , le volume molaire partiel du gaz, comme

$$d\mu = V_m dP.$$

Le potentiel thermodynamique permettant de caractériser l’ensemble des molécules adsorbées est appelé grand potentiel et est noté  $\Omega$ . Il est exprimé de la manière suivante en fonction de l’enthalpie libre  $G$ , du potentiel chimique  $\mu$  et du nombre de molécules adsorbées  $N_{ads}$  :

$$\Omega = G - PV - \mu N_{ads}$$



**Q. 68.** Montrer que, dans le cadre de l'adsorption réversible d'un gaz dans un solide poreux de volume donné à température constante, on peut écrire

$$d\Omega = -N_{ads}d\mu$$

On considère que le nombre de molécules adsorbées évolue en fonction de la pression selon le modèle de Langmuir

$$N_{ads}(P) = \frac{KP}{1 + KP}N_{max},$$

où  $K$  est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption, et  $N_{max}$  le nombre maximal de molécules adsorbables dans le solide.

**Q. 69.** En utilisant les résultats des deux questions précédentes, exprimer  $d\Omega/dP$  en fonction de  $K$ ,  $P$ ,  $N_{max}$  et  $V_m$ .

**Q. 70.** En considérant que  $\Omega(P = 0) = 0$ , montrer que dans la limite des basses pressions, on peut alors écrire le grand potentiel :

$$\Omega(P) = -\frac{KN_{max}V_mP^2}{2}$$

Comme indiqué dans la figure 15, le solide poreux étudié peut exister sous deux formes cristallines différentes dites ouverte et fermée. Afin d'étudier la stabilité relative de ces deux phases, il faut désormais considérer l'ensemble {solide poreux + gaz adsorbé}. Le gaz adsorbé peut être décrit par le grand potentiel  $\Omega$  comme défini précédemment. L'ensemble {solide poreux + gaz adsorbé} peut alors être décrit par un potentiel dit osmotique qui s'exprime comme suit :

$$\Omega_{os}^{(i)} = G_{matériau}^{(i)} + \Omega^{(i)},$$

où  $\Omega_{os}^{(i)}$  est le potentiel osmotique du matériau dans la phase  $(i)$ ,  $G_{matériau}^{(i)}$  est l'enthalpie libre du matériau poreux dans la phase  $(i)$  et  $\Omega^{(i)}$  le grand potentiel du gaz adsorbé dans la phase  $(i)$ .

**Q. 71.** En utilisant le résultat de la question 70 et en considérant que  $K$  ne dépend pas de la forme ouverte ou fermée du matériau, calculer  $\Delta\Omega^{(ouvert-fermé)}$ .

**Q. 72.** Montrer alors qu'en fonction du signe de  $\Delta G_{matériau}^{(ouvert-fermé)}$ , on peut prédire une situation pour laquelle le signe de  $\Delta\Omega_{os}^{(ouvert-fermé)}$  change à une pression donnée. Dans ce cas, indiquer comment va évoluer la structure du matériau lors de l'adsorption du gaz.

**Q. 73.** Expliquer le profil des deux isothermes d'adsorption données dans la figure 18, en considérant que l'évolution de la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression suit le modèle de Langmuir défini à la question 69.

**Q. 74.** En utilisant les isothermes de la figure 19, commenter l'évolution globale de la quantité de  $\text{CH}_4$  adsorbée en fonction de la température.

**Q. 75.** A l'aide du diagramme de phase donné à la figure 20, expliquer le profil des isothermes d'adsorption à 183 et 298 K tracées dans la figure 19.

**Q. 76.** Prédire l'allure de l'isotherme d'adsorption à 230 K pour le même matériau.

**Q. 77.** Expliquer à quelle situation correspond le point noté  $T_0$  sur le diagramme de phase de la figure 20 et indiquer quelles grandeurs thermodynamiques peuvent être obtenues à partir de ce point.

**Q. 78.** Dans certains cas, l'isotherme de désorption ne se superpose pas à l'isotherme d'adsorption. Proposer une explication qualitative à ce phénomène.

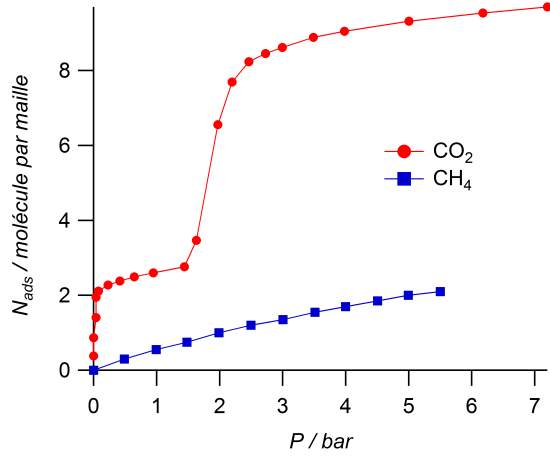


FIGURE 18 – Isothermes d’adsorption de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{CH}_4$  mesurées à 298 K pour le matériau à base de  $\text{Al}^{3+}$

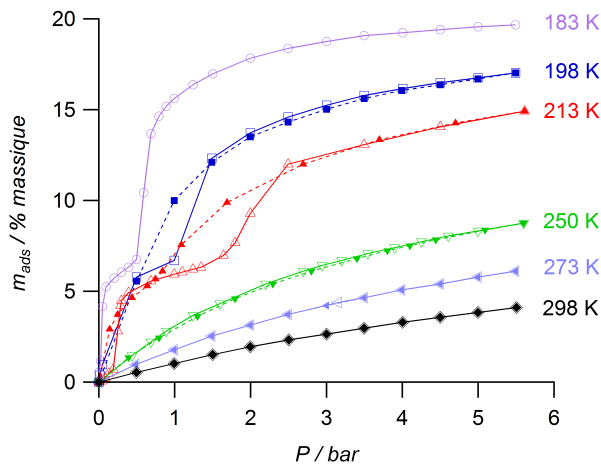


FIGURE 19 – Isothermes d’adsorption (traits pleins) et de désorption (pointillés) de  $\text{CH}_4$  mesurées à différentes températures pour le matériau à base de  $\text{Al}^{3+}$

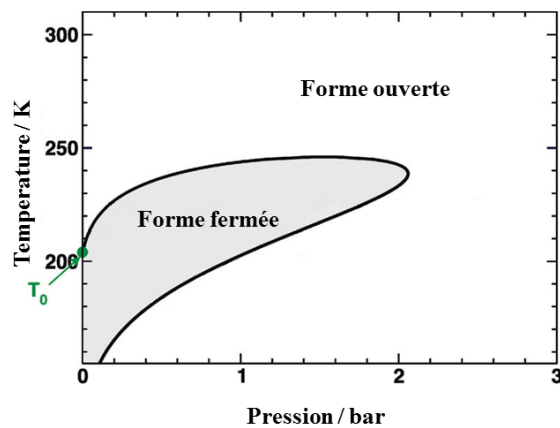
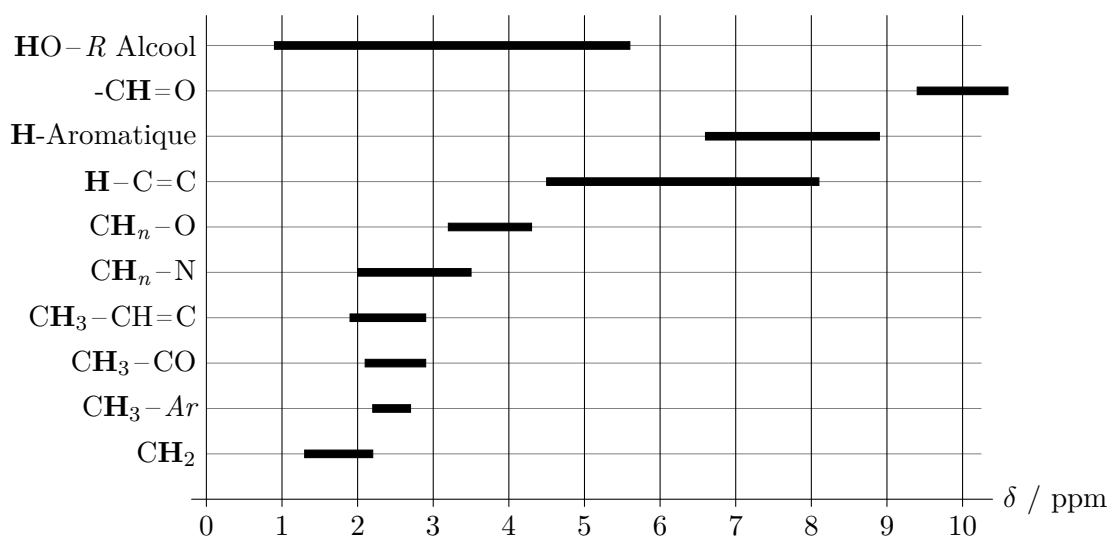


FIGURE 20 – Diagramme de phase température-pression calculé pour l’adsorption de  $\text{CH}_4$  dans le matériau à base de  $\text{Al}^{3+}$

## Annexe

- Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- 1 bar =  $10^5 \text{ Pa}$
- Numéros atomiques :  $Z(\text{B}) = 5$ ,  $Z(\text{C}) = 6$ ,  $Z(\text{N}) = 7$ ,  $Z(\text{O}) = 8$ ,  $Z(\text{Al}) = 13$ ,  $Z(\text{Cr}) = 24$ ,  $Z(\text{Fe}) = 26$
- solubilité dans l'eau de l'acide téréphtalique à  $20^\circ\text{C}$  :  $0,019 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- acidités de l'acide téréphtalique :  $\text{pK}_{a1} = 3,54$ ;  $\text{pK}_{a2} = 4,46$

Sélection de déplacements chimiques en RMN  $^1\text{H}$  par rapport au tétraméthylsilane :



Constantes de couplage :

Enchaînement					
$J_{ab} / \text{Hz}$	8-20 (dépendant de l'angle H-C-H)	8-20 (dépendant de l'angle dièdre)			
Enchaînement					
$J_{ab} / \text{Hz}$	0-3,5	5-14	11-19	4-10	11-13

Gaz	CO <sub>2</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Benzène
Diamètre cinétique (pm)	330	340	364	380	585
Polarisabilité ( $10^{-25} \text{ cm}^3$ )	29.1	16.4	17.4	25.9	103.2

TABLEAU 6 – Diamètres cinétiques et polarisabilités de quelques gaz.

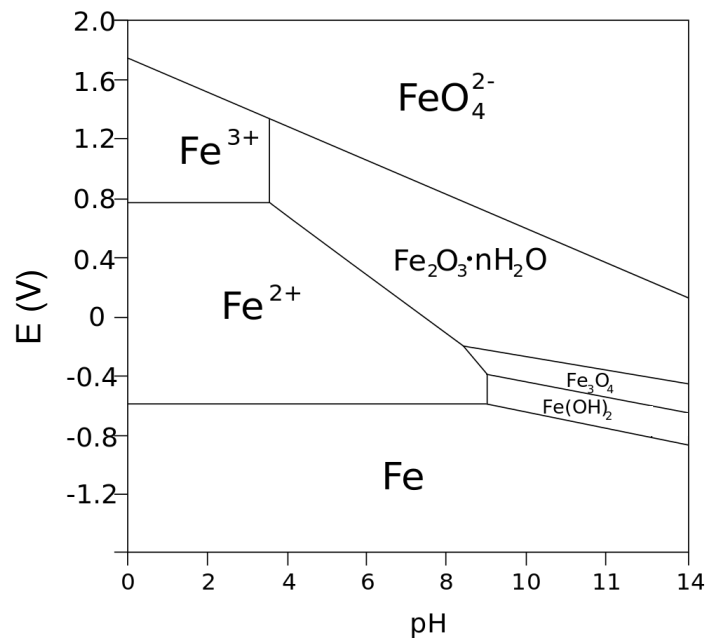


FIGURE 21 – Diagramme potentiel-pH du fer.

Elément	H	C	N	O	Cr
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	1,0	12,0	14,0	16,0	52,0

TABLEAU 7 – Masses molaires de quelques éléments.

\* \*

\*