

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON
Concours d'admission session 2019
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. (circulaire n° 99018 du 1^{er} février 1999).

* * *

Ce livret comprend 9 pages numérotées de 1 à 9.

Les parties et sous-parties sont souvent largement indépendantes. Il est conseillé de lire attentivement l'énoncé dans sa globalité et de choisir pertinemment les questions à traiter.

L'hydrogène

A L'élément hydrogène

L'hydrogène est présent à grande échelle dans l'univers (constituant principal des étoiles). Dans une moindre mesure sur Terre, on le retrouve à l'état naturel principalement dans l'eau et comme constituant des composés organiques.

A.I Généralités

A1. Définir ce qu'est un élément et comparer cette notion à celle d'atome.

A2. Appliquer la notion d'atome à l'élément hydrogène : rappeler les noms des trois atomes de l'élément hydrogène et donner leurs caractéristiques atomiques.

A3. Quelles propriétés diffèrent entre ces espèces ?

A.II Le modèle de l'atome hydrogénoïde

Partant de ce qui a été énoncé précédemment, l'atome d'hydrogène, de par ses caractéristiques simples, a permis de mettre en place un modèle afin de déterminer l'organisation des atomes : le modèle des atomes hydrogénoïdes.

La première et principale approximation est que les électrons possèdent une fonction d'onde a priori identique quel que soit l'environnement électronique : on étend ainsi les résultats obtenus pour tout électron de tout atome.

La seconde hypothèse est celle de Born-Oppenheimer : on considère que le noyau atomique est immobile comparé aux électrons. Cela permet de le considérer comme une particule ponctuelle et statique.

L'équation de Schrödinger permet de déterminer la fonction d'onde d'un électron en fonction du niveau d'énergie envisagé (recherche de vecteurs propres dans l'espace vectoriel de \mathbb{R}^6 contenant les trois coordonnées d'espace et les trois coordonnées de quantité de mouvement) : $\overline{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$. Enfin, les fonctions d'onde obtenues caractérisent les électrons associés aux énergies de l'équation de Schrödinger. La zone de présence des électrons avec 99% de probabilité est obtenue en déterminant le carré de la fonction d'onde Ψ^2 . On obtient les orbitales atomiques telles que vous les avez vues en cours de chimie.

A4. Que désigne chacun des termes de l'équation de Schrödinger ?

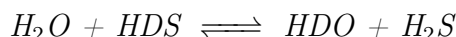
A5. Quelle est la nature mathématique de Ψ ?

A6. Rappeler les notations correspondant aux orbitales atomiques pour un nombre quantique secondaire de 0 à 2 et donner la représentation des orbitales correspondantes.

A7. Justifier l'approximation de Born-Oppenheimer avec des arguments simples.

A.III Séparation des atomes : cas du deutérium et procédé Girdler

Le procédé Girdler consiste en une séparation isotopique entre du sulfure d'hydrogène à l'état gazeux et de l'eau pure à l'état liquide. Ce procédé repose sur l'équilibre de la réaction :



À 30°C, la constante d'équilibre de cette réaction vaut $K = 2,33$, alors qu'à 130°C, on mesure : $K = 1,82$.

A8. Préciser, à l'aide d'un schéma, le fonctionnement d'un échangeur, sachant qu'il contient un réacteur d'échange chaud et un froid (dont les températures sont indiquées ci-dessus), un seul circuit d'hydrogène sulfuré, des alimentations en eau (qui reste liquide dans tous les cas), une évacuation d'eau enrichie et une évacuation d'eau appauvrie. Préciser également le sens de l'échange du deutérium pour chaque température.

A9. Définir la constante d'équilibre K° et l'exprimer pour cet équilibre.

A10. Relier K° à l'enthalpie libre de réaction dans le cas général.

A11. Rappeler l'approximation d'Ellingham.

A12. Déterminer alors l'expression de l'enthalpie libre de cette réaction en fonction de la température.

A13. En déduire la température d'inversion de cette réaction et justifier le choix des températures initiales.

A.IV Hydrogène aqueux et pH

L'hydrogène a un rôle très important en solution aqueuse : constituant principal de l'eau en quantité, il existe sous forme ionique dans l'eau. On étudie la présence de cette forme ionique à travers une échelle logarithmique nommée pH.

A14. Quel est l'ion de l'élément hydrogène dans l'eau ? Donner sa formule et le nommer.

A15. L'eau n'est pas exclusivement présente sous sa forme moléculaire. Il existe un équilibre à tout instant avec ses formes ioniques. Nommer et écrire cet équilibre.

A16. Quel est le domaine de pH de l'eau à 25°C ? Justifier.

A17. Quel est ce même domaine à 0°C ? Justifier.

A18. Quelle relation lie l'ion de l'élément hydrogène dans l'eau au pH?

A19. Cette relation est-elle toujours valable? Justifier.

Des composés chimiques peuvent faire varier le pH d'une solution aqueuse : ce sont les acides et bases de Brønsted. Parmi ceux-ci, on distingue deux types de comportement, fort ou faible.

A20. Définir un acide fort ou une base forte.

A21. Citer un exemple d'acide fort et un exemple de base forte.

A22. Peut-on déterminer le pH d'une solution d'un acide fort de concentration c dans l'eau?

A23. Quelle(s) hypothèse(s) s'agit-il de formuler afin de simplifier ce calcul?

A24. Quelle est alors l'expression générale du pH d'un acide fort de concentration c dans l'eau?

B Le dihydrogène comme vecteur d'énergie

Le dihydrogène, parce qu'il peut facilement être synthétisé par électrolyse à partir d'énergie électrique (provenant, de préférence, d'énergies renouvelables), parce que ses moyens de stockage sont de plus en plus sûrs et accessibles et enfin parce que sa reconversion en énergie électrique est rendue plus économique par les progrès dans le domaine des piles à combustible, semble devenir un vecteur énergétique de choix. En effet, le stockage de l'énergie électrique est un enjeu économique majeur et, pour l'instant, difficilement contournable selon les schémas existants. De plus, l'émergence des véhicules électriques sera difficile en considérant les temps de recharge électrique actuels. Nous allons donc étudier les trois étapes de l'utilisation du dihydrogène en tant que vecteur énergétique.

B.I Obtention du dihydrogène par électrolyse

B1. Définir une électrolyse. De quel type de réaction s'agit-il?

B2. Donner l'équation-bilan de l'électrolyse de l'eau.

B3. À l'aide des données thermodynamiques proposées en annexe, déterminer les valeurs de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de cette réaction.

B4. Ce processus a-t-il besoin d'énergie ou en cède-t-il à l'extérieur? Justifier et nommer cette propriété.

B5. Calculer alors l'énergie libre de cette réaction à 25°C .

B6. Quelle est l'expression de cette énergie libre en fonction de la différence de potentiel et de la charge? Vérifier cette relation en utilisant une analyse dimensionnelle (d'unités).

B7. En déduire la différence de potentiel à appliquer pour effectuer l'électrolyse.

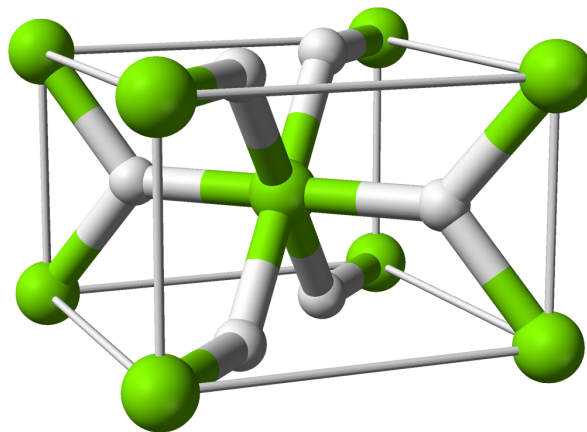
B8. En réalité, on applique une tension de l'ordre de 1,9 V : en déduire le rendement de l'électrolyse.

B9. Sous quelles formes se font les pertes?

B10. Quelles sont les contraintes liées à ce système?

B.II Stockage de l'hydrogène

L'hydrure de magnésium se présente comme un moyen très prometteur en vue du stockage de l'hydrogène : moins risqué que le gaz comprimé, permettant de contenir davantage d'hydrogène et réversible. Nous allons étudier ce composé pour en déterminer les principales caractéristiques. Pour cela, une représentation simplifiée de la maille de ce composé est présentée ci-dessous :



B11. Définir une maille en cristallographie.

B12. Attribuer les couleurs à chaque élément.

B13. Déterminer l'appartenance pour chaque élément. Discuter.

B14. Quelle est la coordinence (nombre de plus proches voisins) pour chaque type d'atome?

B15. Peut-on parler de liaisons covalentes dans ce cas?

B16. La représentation 3D n'est pas réellement conforme : il s'agit d'un parallélépipède à base carrée de côté a , et de hauteur c . Déterminer alors, à l'aide des données en annexe, la densité de ce cristal.

B17. Déduire des questions précédentes la masse d'hydrogène par kg de cristal.

B18. Comparer alors la masse d'hydrogène disponible par litre stocké avec celle d'un cylindre de stockage (densité à haute pression de 42 kg.m^{-3}). Conclure.

B.III Obtention d'électricité par l'hydrogène : pile à combustibles

L'obtention d'électricité à partir de dihydrogène est effectuée selon un processus inverse à l'électrolyse : sous forme de pile. Une électrode est approvisionnée en dihydrogène pendant que l'autre est alimentée en air. Un électrolyte liquide permet la circulation d'ions entre les deux électrodes (mais pas des gaz, du fait de la présence d'une membrane).

B19. Schématiser la pile en nommant les électrodes, en donnant la demi-équation à chaque électrode, en donnant le sens de circulation des électrons et la nature des ions circulant dans l'électrolyte et leur sens.

B20. Quel doit être le volume d'un réservoir permettant d'obtenir 400 km d'autonomie sachant que l'on considère qu'un kg de dihydrogène permet de parcourir 100 km en automobile (utiliser le résultat de la partie B.II) ? Comparer à un réservoir actuel d'automobile.

C Hydrogénations en synthèse organique

L'élément hydrogène est utilisé en chimie organique pour effectuer principalement des réactions de réduction. Son action sous la forme de dihydrogène sur les liaisons multiples seront étudiées.

C.I Catalyse hétérogène

Le dihydrogène permet de réaliser des réactions d'addition sur des liaisons multiples en présence de catalyseurs solides métalliques.

C1. Définir une réaction d'addition en chimie organique.

C2. Sur quel type de liaison peut-on réaliser une hydrogénation catalytique ?

C3. Illustrer la notion de catalyseur à l'aide d'un diagramme d'énergie, en comparant avec la réaction sans catalyse.

C4. Proposer des catalyseurs pour la réaction d'hydrogénation hétérogène.

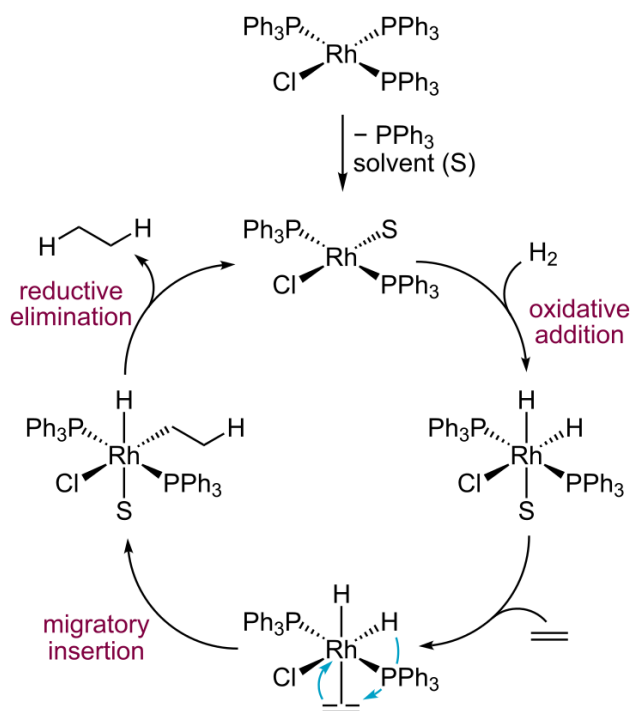
C5. Quelle est la stéréosélectivité de l'hydrogénation catalytique hétérogène ?

C6. Expliquer simplement cette sélectivité.

C7. Quel sera, par conséquent, le produit de deutération du Z-but-2-ène ?

C.II Catalyse homogène

La catalyse peut également avoir lieu en phase homogène : dans ce cas, ce sont des complexes de métaux de transitions qui assurent l'activité catalytique. Cette activité a lieu en plusieurs étapes, comme dans l'exemple de la catalyse de Wilkinson dans notre cas, proposée ci-dessous :



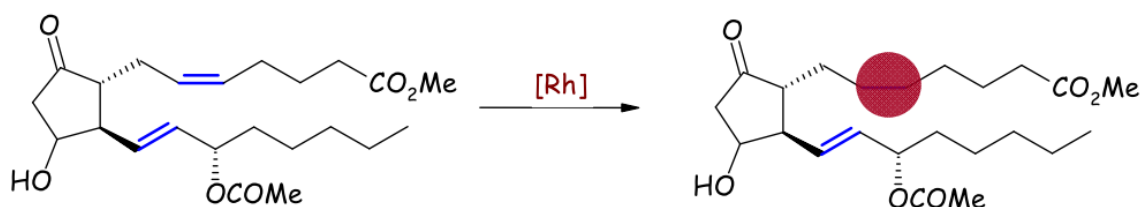
C8. Définir la notion de catalyseur, montrer en quoi on peut effectivement parler de catalyse dans le cas présent et préciser quel est le catalyseur.

C9. Qu'est-ce qu'un complexe ?

C10. Quel est le degré d'oxydation du métal à chaque étape ?

C11. Préciser la géométrie de chaque complexe.

Le bilan ci-dessous présente une sélectivité particulière de la réaction d'hydrogénation catalytique homogène :



C12. Quelle sélectivité est contrôlée ?

C13. Proposer un outil analytique permettant de distinguer les différents isomères possibles et le produit.

C14. Énoncer les résultats obtenus par cette technique.

C15. Décrire en détail l'outil analytique proposé.

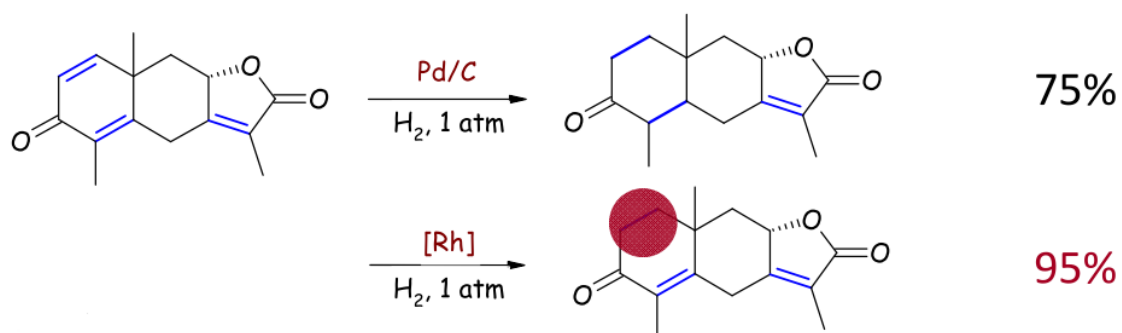
C16. Comment peut-on séparer les produits obtenus ?

C17. Décrire la technique de séparation d'un point de vue expérimental (mise en oeuvre).

C18. Comment l'énantiosélectivité peut-elle être contrôlée ?

C.III Sélectivités et hydrogénation

Le schéma ci-dessous présente la comparaison entre deux réactions en termes de sélectivité.



C19. Identifier chaque réaction.

C20. De quel type de sélectivité s'agit-il ? Justifier.

C21. Expliquer la différence de résultat observé.

C22. Justifier le fait que la troisième fonction du même type ne réagisse pas.

Annexe

Données numériques

Atomes	C	O	N	H	Mg		
Numéro atomique	6	8	7	1	12		
Masse molaire en g.mol ⁻¹	12	16	14	1	24,3		

Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96500$ C/mol

Rayon atomique du nickel : $r = 124$ pm

Énergie de première ionisation du chlore : 1255,7 kJ/mol

Conversion énergétique : 1 eV = 23,06 kcal/mol ; 1 kcal/mol = 4,181 kJ/mol

Cristal MgH₂ : $a = 452$ pm ; $c = 302$ pm

Numéro atomique du rhodium : $Z(\text{Rh}) = 45$

	H ₂	O ₂	H ₂ O
Enthalpie de formation kJ.mol ⁻¹	0	0	-285
Entropie de formation kJ.K ⁻¹ .mol ⁻¹	130	205	189

Constante d'équilibre de l'autoprotolyse de l'eau : $2 \cdot 10^{-15}$ à 0°C et 10^{-14} à 25 °C.

Nomenclature des alcanes linéaires à partir de 10 carbones

carbones	10	11	12	13	14	15
nom	décane	undécane	dodécane	tridécane	tétradécane	pentadécane
carbones	16	17	18	19	20	21
nom	hexadécane	heptadécane	octadécane	nonadécane	eicosane	heineicosane

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	alcane	2850-2960	forte
C-H	alcènes	3010-3100	moyenne
C-H	alcynes	3300	forte
C-C	alcane	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, esters, éthers, ac. carbo.	1000-1300	forte
C=O	aldéhydes	1720-1740	forte
C=O	cétones	1705-1725	forte
C=O	acides carboxyliques (ac. carbo.)	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

Déplacements chimiques en RMN du proton (en ppm)

