

Première partie - La ruée vers l'or : Un métal pour la catalyse de demain ?

Agrégation externe - Physique 2024

Q1. Au vient du nom latin de l'or : Aurum

La configuration électronique d'un élément dans son état fondamental est obtenue en appliquant

1) **la règle de Kleschowski** : la configuration électronique de plus basse énergie pour un atome est obtenue en remplissant les sous couches selon les valeurs de $(n+1)$ croissant et pour deux sous couches caractérisées par la même valeur de $n+1$ selon les valeurs de n croissant .

2) **le principe d'exclusion de Pauli** : dans un atome deux électrons ne peuvent pas être caractérisés par les quatre mêmes nombres quantiques .

Q2. Par définition le numéro atomique d'un atome est le nombre de protons , cependant l'atome étant électriquement neutre , le nombre de protons s'identifie au nombre d'électrons .

D'autre part , à partir de la configuration donnée , on déduit que le Xenon est le gaz noble situé à l'extrémité de la 5^{ème} période , son numéro atomique est alors $Z(\text{Xe}) = 54$ et le numéro atomique de l'or est alors :
 $Z(\text{Au}) = \text{nombre d'électrons} = 54 + 14 + 10 + 1$

$$\boxed{Z(\text{Au}) = 79}$$

L'application de la règle de Kleschowski aurait conduit à la configuration $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^9$

Le remplissage total d'une sous couche d étant un facteur de stabilité , la configuration donnée dans l'énoncé est plus stable .

Q3. les électrons de valence sont les électrons caractérisés par la valeur la plus élevée du nombre quantique principal n et éventuellement ceux situés sur des sous couches incomplètes de n inférieur .

En se basant sur la configuration électronique donnée dans l'énoncé :

Au a un électron de valence

Par conséquent un degré d'oxydation stable de l'or est $\boxed{+1}$ (la configuration électronique associée ne contient que des sous couches totalement remplies.

Q4. Pour répondre à la question on cherche à évaluer la densité de l'or solide , ce qui renvoie à la masse volumique de l'or .

Or en se plaçant à l'échelle d'une maille , la masse volumique peut s'exprimer selon

$$\rho_{\text{Au}} = \frac{\text{masse d'or contenue dans une maille}}{\text{volume de la maille}}$$

Pour une structure cfc , nombre d'atomes par maille = $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

et dans l'hypothèse d'une structure compacte $4R_{\text{Au}} = a\sqrt{2}$

Soit

$$\rho_{Au} = \frac{4M(Au)}{N_A a^3} = \frac{M(Au)}{N_A 4\sqrt{2} R_{Au}^3}$$

A.N. $R = 144 \text{ pm}$ $a = 407 \text{ pm}$ $\rho_{Au} = 19.10^3 \text{ kg m}^{-3}$ et **densité (Au) = 19**

Cette valeur est effectivement très élevée, à titre d'exemple le plomb a une densité de 11, le fer de 7.

Oxydation du monoxyde de carbone au contact de particules d'or

Q5. La conservation des éléments conduit à **$2 \text{ CO}_{(g)} + \text{ O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{ CO}_{2(g)}$**

Q6. L'enthalpie standard de formation d'un composé est l'enthalpie de réaction de la réaction traduisant la formation d'une mole de cette espèce dans son état standard (à la température T) à partir des éléments constitutifs pris chacun dans leur état standard de référence.

Q7. La constante d'équilibre es définie par la relation $-RT \text{ Ln}K^\circ = \Delta_r G^\circ (T)$

Par ailleurs $\Delta_r G^\circ (T) = \Delta_r H^\circ (T) - T \Delta_r S^\circ (T)$

Hypothèse : $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendants de la température (approximation d'Ellingham)

$$\Delta_r G^\circ (T) \simeq \Delta_r H^\circ (298) - T \Delta_r S^\circ (298)$$

On en déduit **$\text{Ln}K^\circ(T) = -\frac{\Delta_r H^\circ(298)}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ(298)}{R}$**

A.N. $T = 400 + 273 = 673 \text{ K}$

$$\Delta_r H^\circ (298) = -565,8 \text{ kJmol}^{-1} \quad \Delta_r S^\circ (298) = -172,6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Ln}K^\circ(T) = \frac{68054}{T} - 21$$

$$\text{(Ln}(K^\circ(400^\circ)) = 80 \text{ et } K^\circ = 8,0 \cdot 10^{34}$$

$$\Delta_r G^\circ (298) = -449,6 \text{ kJmol}^{-1}$$

Q8. Le bilan de matière en fonction du taux de conversion du monoxyde de carbone dans les conditions décrites s'écrit :

$$n(\text{CO}) = n(1 - \alpha) \quad \text{et} \quad n(\text{CO}_2) = n\alpha$$

Par application de la loi d'action des masses $Q_{r,eq} = K^\circ (T)$, on obtient :

$$\frac{P_{CO_2}^2 P_{O_2}}{P_{CO}^2 P_{O_2}} = K^\circ \quad \text{ou} \quad \frac{n_{CO_2}^2 P_{O_2}}{n_{CO}^2 P_{O_2}} = K^\circ$$

$$\frac{\alpha^2 P_{O_2}}{(1-\alpha)^2 P_{O_2}} = K^\circ$$

Cette relation constitue l'équation vérifiée par α .

Précisément dans cette relation P_{O_2} représente la pression du dioxygène à l'équilibre. Cependant, compte tenu de la présence de O_2 en excès par rapport au monoxyde de carbone, on peut négliger la quantité de O_2 consommée par la réaction, en d'autres termes, on considère que $P_{O_2,eq} \simeq P_{O_2,initial} = P_{O_2,air}$ soit $P_{O_2} = 0,20 P = 0,20 \text{ bar}$.

En conclusion, le taux de conversion vérifie : $\alpha = \frac{\sqrt{K^\circ \frac{P_{O_2}}{P^\circ}}}{1 + \sqrt{K^\circ \frac{P_{O_2}}{P^\circ}}}$

A.N. $P_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$ $K^\circ = 8 \cdot 10^{34}$ $\alpha \approx 100\%$

Comparaison avec le taux de conversion expérimental .

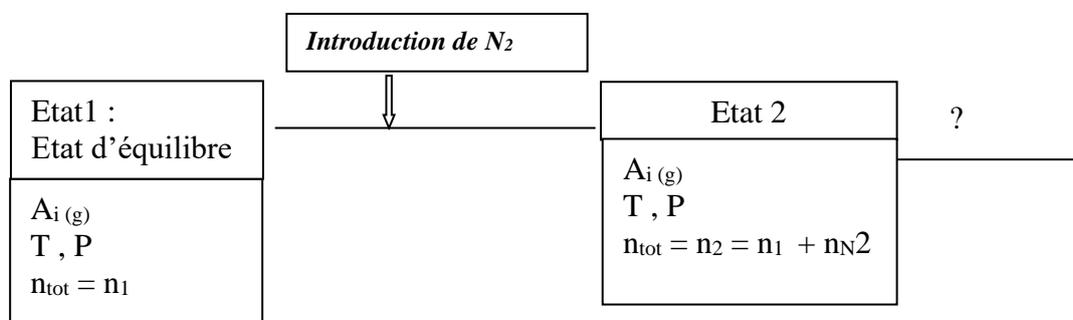
On suppose que « la fin de réaction » correspond à l'état d'équilibre alors la différence entre les deux valeurs ne peut relever que de considérations thermodynamiques : l'approximation d'Ellingham n'est pas validée et la valeur de K° (400) réelle est inférieure à celle évaluée ci-dessus .

On peut aussi proposer une cinétique lente de la réaction , ce qui permettrait d'interpréter qu'à un instant donné la quantité de CO transformée diffère de celle prévue par la thermodynamique .

C'est cet aspect qui est vraisemblablement attendu si on en juge par la remarque sur l'absence des nanoparticules qui servent de catalyseur .

Q9. Le libellé de la question ne laisse aucune équivoque quant à la méthode de justification .

On considère à l'équilibre le système chimique siège de la réaction d'oxydation de CO , et on ajoute du diazote selon le schéma :



La condition d'évolution à partir de l'état 2 s'écrit $\Delta_r G_2 d\xi < 0$ avec $\Delta_r G_2 = RT \ln \left(\frac{Q_{r2}}{K^\circ} \right)$

Soit $\Delta_r G_2 = RT \ln \left(\frac{Q_{r2}}{Q_{r1}} \right)$

Entre les deux états seul le nombre total de moles de gaz varie $n_{tot2} = n_{tot1} + n_{N_2}$

On en déduit $\Delta_r G_2 = RT \ln \left(\frac{n_{tot2}}{n_{tot1}} \right) = RT \ln \left(\frac{n_{tot1} + n_{N_2}}{n_{tot1}} \right) : \Delta_r G_2 > 0$

En conclusion , l'introduction de diazote , constituant inerte , provoque un déplacement dans le sens $d\xi < 0$ c'est-à-dire en sens inverse .

En d'autres termes , le taux de conversion diminue par ajout de diazote .

Q10 . Influence de T

La relation de Van't Hoff s'écrit $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$ et $\Delta_r H^\circ < 0$: K° est une fonction décroissante de la température .

D'un point de vue thermodynamique , le taux de conversion est d'autant plus élevé que la température est plus faible

Influence de la pression

Pour justifier , on peut reprendre un raisonnement analogue à celui de la Q9 : c'est la méthode la plus sûre . La méthode plus simple si dessous est également plausible ici .

La condition d'évolution s'écrit $\Delta_r G d\xi < 0$ ou $Q_r < K^\circ$

Or , $Q_r = \frac{P_{CO_2}^2 P^\circ}{P_{CO}^2 P_{O_2} P^\circ} = \frac{x_{CO_2}^2 P^\circ}{x_{CO}^2 x_{O_2} P}$: une augmentation de P provoque une diminution du quotient réactionnel et donc un déplacement dans le sens direct.

D'un point de vue thermodynamique , le taux de conversion est d'autant plus élevé que la pression est élevée .

La température est aussi un facteur cinétique et d'un point de vue cinétique la réaction est d'autant plus favorisée que la température est élevée..

Ainsi , si on diminue la température pour favoriser la réaction thermodynamiquement (avoir le taux de conversion le plus élevé) , des risques de blocage cinétique existent . Pour pallier à ceci , on a intérêt à introduire un catalyseur qui augmentera la vitesse .

Q11. Un simple bilan de matière en introduisant les conditions indiquées conduit à

	$2 \text{ CO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$	$2 \text{ CO}_{2(g)}$	n_{tot}
Entrée	$2 n_0$	n_0	$3n_0 + n(\text{N}_2) = 3n_0 + 4n_0 = 7n_0$
Sortie	$2 n_0(1 - \alpha)$	$n_0(1 - \alpha)$	$7n_0 - n_0 \alpha$

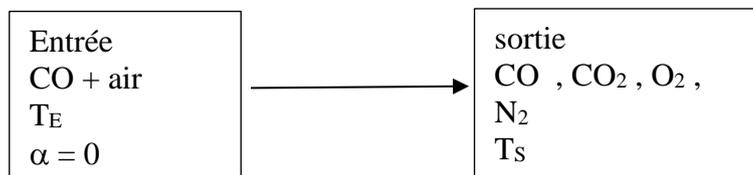
Les pourcentages des espèce à la sortie s'expriment selon :

$$\% \text{CO} = \frac{n(\text{CO})}{n_{\text{tot}}} = \frac{2(1-\alpha)}{7-\alpha} \quad \% \text{CO}_2 = \frac{2\alpha}{7-\alpha} \quad \% \text{O}_2 = \frac{1-\alpha}{7-\alpha} \quad \% \text{N}_2 = \frac{4}{7-\alpha}$$

A .N. $\alpha = 0,85$

CO : 4,9 % O₂ : 2,4 % N₂ : 65 % CO₂ : 27,6 %

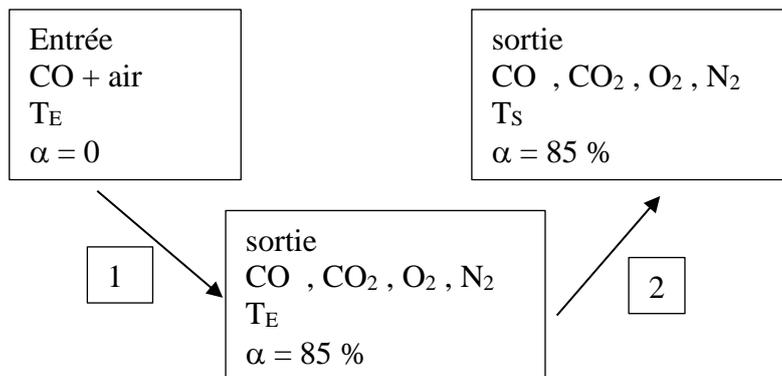
Q12. Le système étudié est le système chimique contenu dans le pot catalytique .La transformation étudiée peut être modélisée par



D'après le premier principe ,la pression étant maintenue constante $\Delta H = Q$

Par ailleurs , le réacteur étant calorifugé $Q = 0$

Enfin H étant une fonction d'état , sa variation est indépendante du chemin suivi ; on imagine le chemin fictif suivant :



On obtient alors

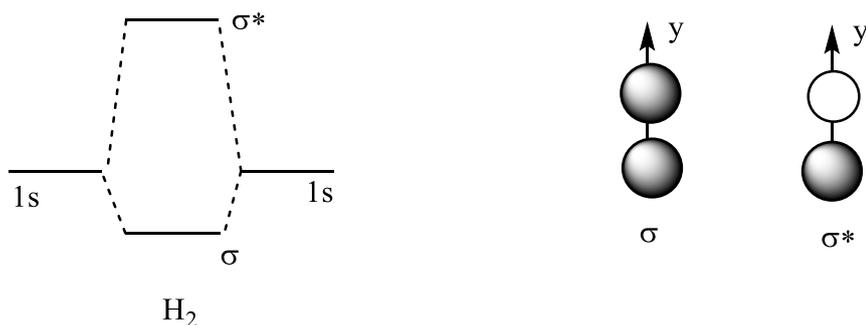
$$\Delta H_1 = \alpha n_0 \Delta_r H^\circ(T_E) \quad \text{et} \quad \Delta H_1 = n_0 [2(1 - \alpha) C_p \text{CO} + (1 - \alpha) C_p \text{O}_2 + 2\alpha C_p \text{CO}_2 + 4C_p \text{N}_2](T_S - T_E)$$

$$\Delta H = Q = 0 \quad \text{conduit à} \quad \Delta T = T_S - T_E = - \frac{\alpha \Delta_r H^\circ}{2(1-\alpha)C_{pCO} + (1-\alpha)C_{pO_2} + 2\alpha C_{pCO_2} + 4C_{pN_2}}$$

A.N. $\alpha = 0,85$ $\sum n_i C_{pi} = 201,73 \text{ no}$ $\Delta T = 2384 \text{ K} \text{ !!!!!}$

Utilisation de l'or en catalyse homogène

Q13. Cf cours :



Orbitale σ : elle présente l'axe de liaison comme axe de symétrie de révolution

Liante car recouvrement en phase des OA 1s ; les électrons décrits par cette orbitale ont une probabilité de présence dans la région internucléaire supérieure à celle qu'ils auraient s'ils étaient décrits par les OA .

Orbitale σ^* : elle présente l'axe de liaison comme axe de symétrie de révolution

antiliante car recouvrement en opposition de phase des OA 1s : la probabilité de présence des électrons décrits par cette OM est plus grande à l'extérieur des atomes que dans la région internucléaire .

Q14. Le carbone présente 4 orbitales de valence : 2s , 2p_x, 2p_y , 2p_z .

Par ailleurs deux orbitales peuvent interagir si leur recouvrement n'est pas nul et si elles sont proches en énergie .

Pour déterminer si le recouvrement est nul ou pas , on peut utiliser les propriétés de symétrie des orbitales par rapport aux plans yz , xz qui sont des plans de symétrie pour les fragments CH₂

	σ	σ^*	2s	2p _x	2p _y	2p _z
yz	S	S	S	A	S	S
xz	S	A	S	S	A	S

A : antisymétrique

S : symétrique

On en déduit que

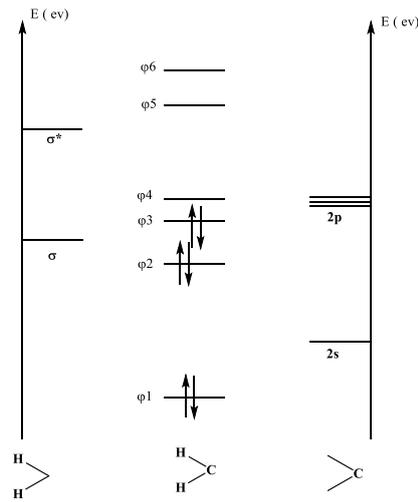
L'orbitale σ peut interagir avec les orbitales 2s et 2p_z
L'orbitale σ^* peut interagir avec l'orbitale 2p_y

L'orbitale 2p_x est non liante .

Q15 . Pour le fragment CH₂ , on compte $4 + 2*1 = 6$ électrons de valence . Ils se répartissent sur les OM par ordre d'énergie croissante .

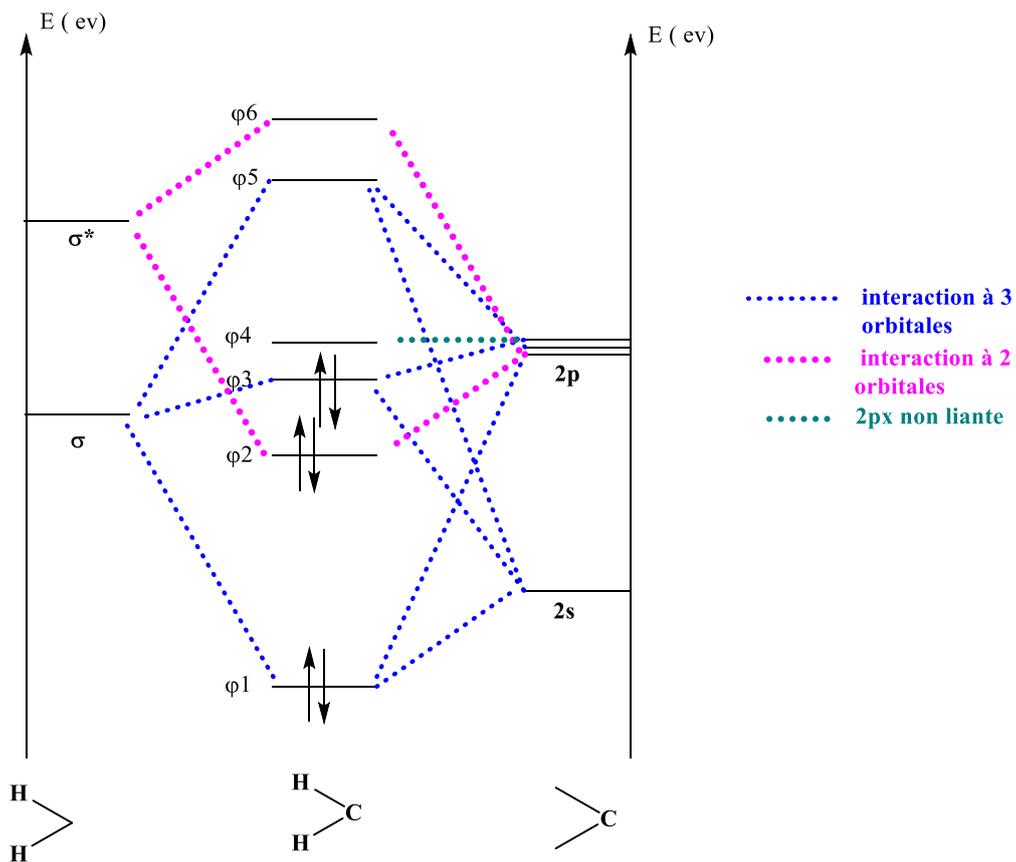
Une OM ne peut décrire que 2 électrons et ces 2 électrons sont à spins anti-parallèles .

On obtient :



Q16. Les pointillés indiquent pour chaque OM les orbitales de fragments dont elles sont issues , en d'autres termes , ces pointillés doivent faire apparaître les interactions indiquées ci-dessus .

D'autre part , l'allure des orbitales φ_3 et φ_5 est compatible avec l'interaction à 3 orbitales $2s$, $2p_z$ et σ .



Représentations conventionnelles

orbitale	origine	Représentation	Caractère
φ_1	Interaction $2s$, $2p_z$ et σ		Liant , recouvrement en phase

ϕ_2	Interaction $2p_y$ et σ^*		Liant , recouvrement en phase
ϕ_4	$2p_x$		Non liante Pas d'interaction avec les OM de H2
ϕ_6	Interaction $2p_y$ et σ^*		Anti-liante recouvrement en opposition de phase

Q17. Les orbitales ϕ_1 , ϕ_3 et ϕ_5 des deux fragments ont les mêmes propriétés de symétrie par rapport aux trois plans xy , xz et yz , plans de symétrie de l'éthène. Aussi on pourrait envisager par exemple une interaction à 6 orbitales.

De même en ne considérant que les propriétés de symétrie, on pourrait envisager une interaction à 4 orbitales impliquant les orbitales ϕ_2 et ϕ_6 des deux fragments.

Mais on ne peut pas envisager des interactions entre les orbitales ϕ_1 , ϕ_3 et ϕ_5 d'un fragment et les orbitales ϕ_2 et ϕ_6 de l'autre fragment suite à leur différence de propriétés de symétrie :

	xy	NS	NS	NS	NS	NS
	xz	S	S	S	A	A
	yz	S	S	S	S	S

Q18. Chacune des OM ϕ_i résulte d'une interaction entre deux orbitales identiques associées à chaque fragment.

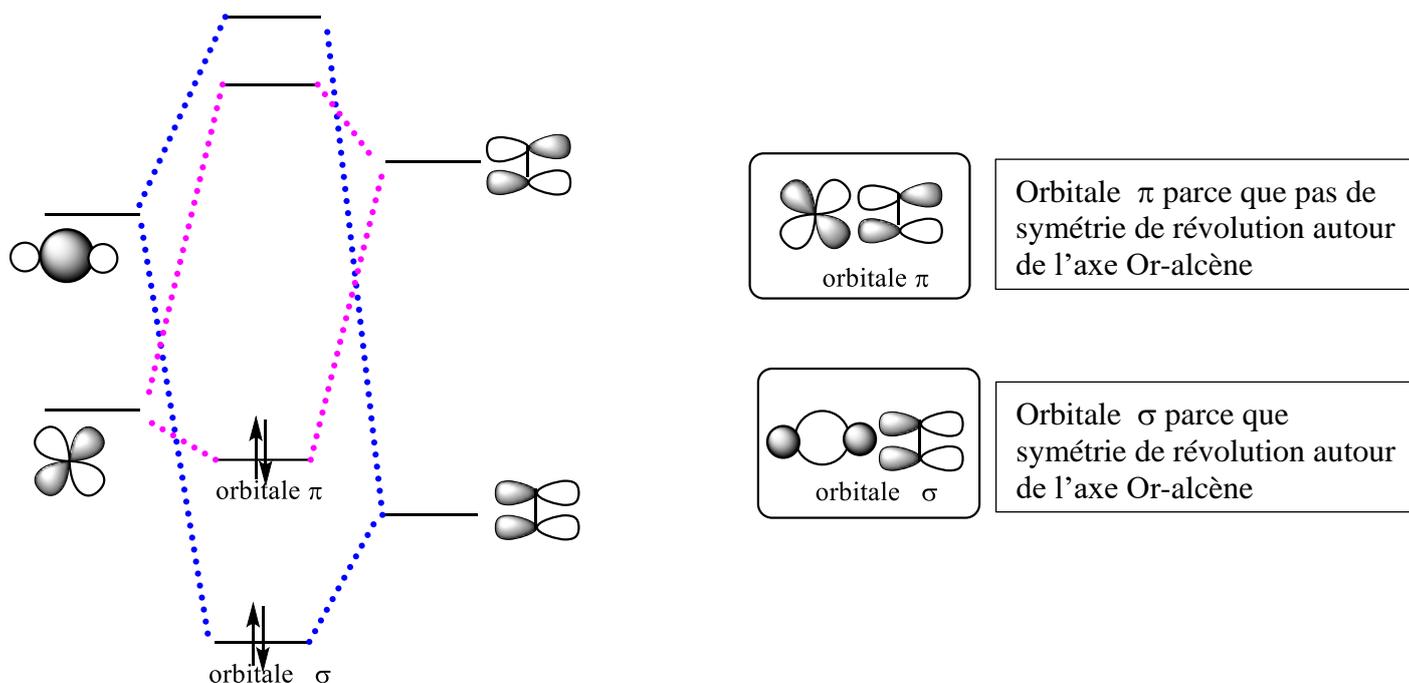
orbitale	origine	Représentation	
ϕ_1	Les deux orbitales ϕ_1		recouvrement en phase
ϕ_2	Les deux orbitales ϕ_1		recouvrement en opposition de phase
ϕ_3	Les deux orbitales ϕ_2		recouvrement en phase
ϕ_4	Les deux orbitales ϕ_3		recouvrement en phase
ϕ_5	Les deux orbitales ϕ_2		recouvrement en opposition de phase
ϕ_6	Les deux orbitales ϕ_4		recouvrement en phase
ϕ_7	Les deux orbitales ϕ_4		recouvrement en opposition de phase

Q19. L'axe de liaison entre les deux atomes de carbone n'est pas un axe de symétrie de révolution pour ces orbitales ; elles sont antisymétriques par rapport à un plan yz qui contient la liaison C-C, d'où le caractère π . On peut aussi dire que les orbitales ϕ_6 et ϕ_7 résultent d'un recouvrement latéral par rapport à la liaison C-C.

Q20. Pour l'or la configuration électronique dans 'état fondamental s'écrit $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$, on en déduit celle de l'or au degré d'oxydation + I : $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10}$.

Il apparaît que la sous couche d est complètement remplie, ce qui empêche des transferts d'électrons dans cette sous couche.

Q21. Les interactions à envisager sont $dyz - \pi^*$ et orbitales hydride - π



Le phénomène de donation est lié à l'orbitale σ : le transfert d'électron se fait de l'orbitale π de l'éthène vers l'or (orbitale hybride)

Le phénomène de rétrodonation est lié à l'orbitale π : le transfert d'électron se fait de l'or (orbitale dyz) vers l'éthène (orbitale π^*)

Q22. On peut envisager une interaction supplémentaire entre les orbitales d de l'or et les BV de l'éthyne ; le recouvrement étant alors latéral, on a alors des interactions de type π .



$dyz - BV1$



$dxz - BV2$

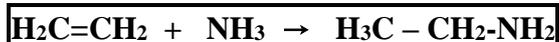
Q23. La donation contribue à « dépeupler » une orbitale liante et la rétrodonation contribue à « peupler » une antiliante. Les deux phénomènes se traduisent par un affaiblissement de la liaison carbone-carbone.

Pour un alcyne, les deux interactions de type rétrodonation contribuent en effet à affaiblir la liaison triple carbone-carbone, à diminuer la densité électronique dans la région internucléaire entre les deux atomes de carbone d'où la possibilité de réagir avec une espèce nucléophile.

Utilisation d'un complexe de l'or dans la réaction d'hydroamination

Q24. L'analyse des modifications structurales entre réactif et produit (diminution de la multiplicité de liaison) permet de qualifier la transformation **d'addition** .

Plus précisément on observe l'addition d'un H sur un carbone et d'un azote sur l'autre carbone , ce qui justifie le terme d'hydroamination .



Il s'agit d'un exemple de réaction avec **économie d'atomes** , il n'y pas de sous produits .

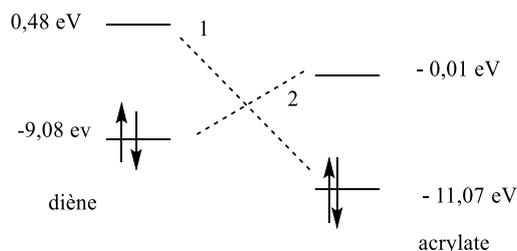
Q25. Les doubles liaisons C=C présentes dans les réactifs sont dissymétriques . Et au niveau du produit , on constate que l'azote se fixe préférentiellement sur le carbone le plus substitué :il s'agit de **régiosélectivité** .

Deuxième partie : **Exfoliation du graphite par fonctionnalisation du graphène selon la réaction de Diels-Alder**

Mines -Ponts , PC , 2022

Q26 . Dire qu'une réaction est sous contrôle orbitalaire revient à dire que le déroulement de la réaction , la structure des produits peuvent être interprétés par l'interaction privilégiée entre les orbitales frontalières des réactifs , la HO pour l'un et la BV pour l'autre . (cf cours , principe du modèle ... et théorème de Fukui)

Q27. Suite à la question précédente , il convient d'abord de déterminer quelle est l'interaction HO – BV privilégiée :



$$\Delta E_1 = 0,48 + 11,07 = 11,55 \text{ eV}$$

$$\Delta E_2 = - 0,01 + 9,08 \text{ eV}$$

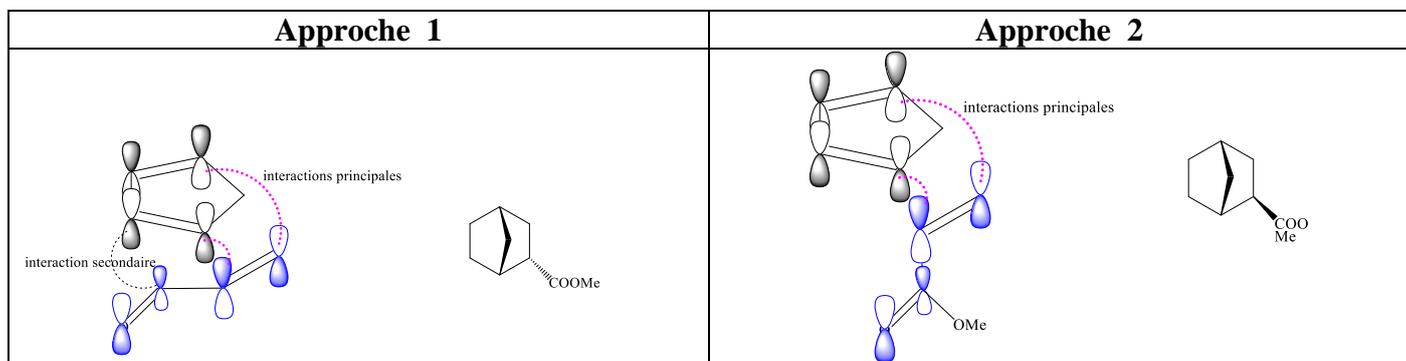
$\Delta E_2 < \Delta E_1$: l'interaction privilégiée à considérer est **HO (cyclopentadiène) – BV (acrylate)**

On retrouve le résultat classique pour une réaction de Diels Alder à demande normale .

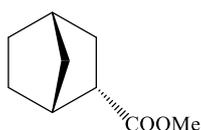
On cherche ensuite à optimiser le recouvrement entre ces orbitales , il en résulte l'approche plan sur plan . Ici la question de la régiosélectivité ne se pose pas .

La différence qui peut avoir une incidence sur le recouvrement des OF est la position relative du groupe -COOMe par rapport au système pi du diène .

Par analogie à l'exemple Cyclopentadiène + anhydride maléique vu dans le cours , on peut proposer :

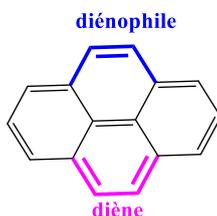


Pour l'approche 1, la possibilité d'interactions secondaires renforce le recouvrement : c'est cette approche qui est privilégiée et le produit majoritaire est



Pour chacun des cas, les approches « diène dessus » et « diène dessous » sont équiprobables et correspondent au même recouvrement, il n'y en a pas une plus privilégiée que l'autre. Le produit majoritaire est obtenu sous la forme d'un mélange racémique.

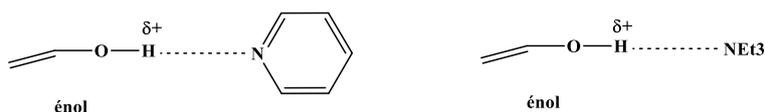
Q28. En reprenant la structure donnée pour le graphène, on peut mettre en évidence des motifs structuraux classiques de type diène conjugué (en conformation s-cis) et diénophile (double liaison « isolée », non conjuguée)



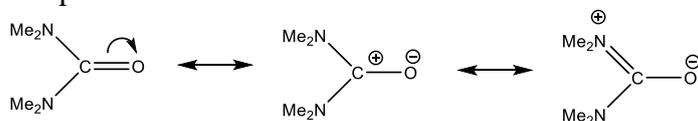
Q29. La réaction est d'autant plus facilitée que le diène est riche en électrons (Règle d'Alder). Or le groupe HO a un effet +M pour le 9-hydroxyanthracène, d'où la réactivité plus rapide observée.

Q30. Etre bien précis et ne pas se contenter d'une réponse vague invoquant les interactions solvant-soluté ; précisez la nature de ces interactions.

La forme énol peut développer des liaisons hydrogène avec les solvants indiqués, présentant un atome électronégatif.

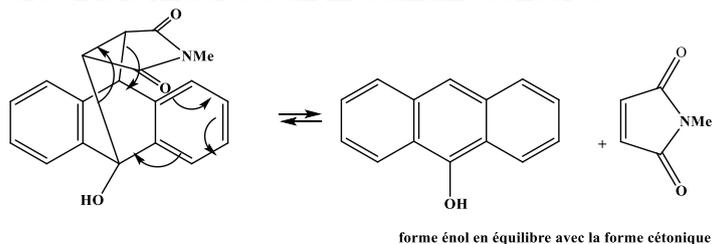


Pour le DMF fortement polarisé conformément aux formes mésomères représentées ci-dessous, il existe aussi des interactions dipole-dipole fortes.

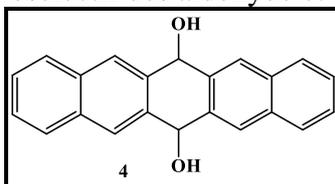


Pour la forme cétonique, on observe principalement des interactions de type Keesom (dipole-dipole), nettement moins fortes que les précédentes.

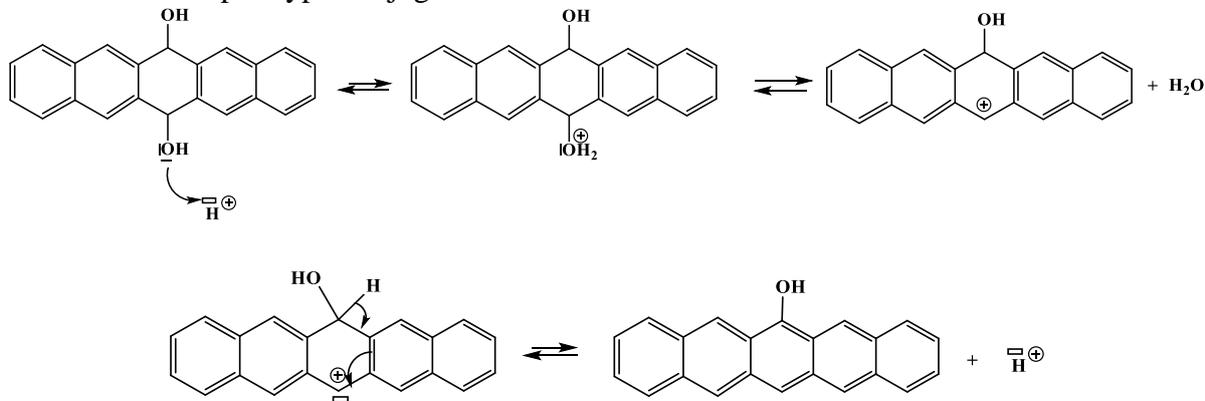
Q31. Le mécanisme de Rétro -Diels Alder est un mécanisme concerté .



Q32. NaBH_4 est un agent réducteur chimiosélectif des aldéhyde et cétone :

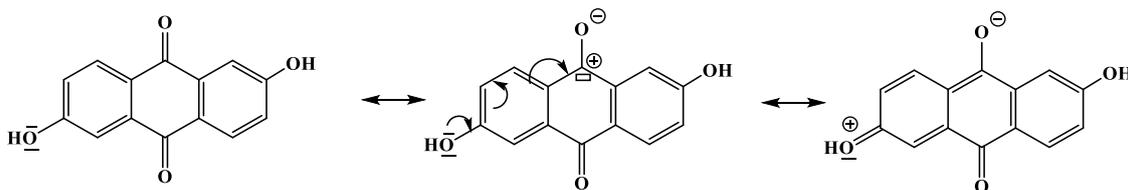


Q33. En milieu acide , on peut envisager une réaction de type déshydratation via un mécanisme E1 , le carbocation est stabilisé par hyperconjugaison :

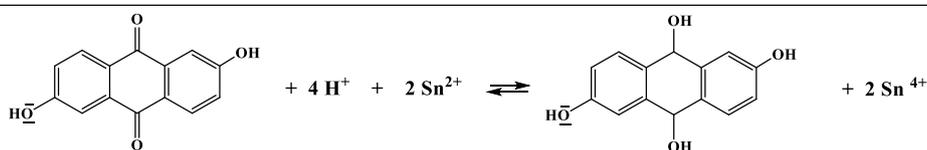
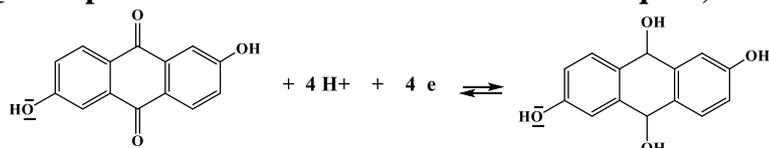


Q34. La réactivité de NaBH_4 consiste en l'addition d'un nucléophile hydrogéné. La réaction est d'autant plus favorisée que le carbone fonctionnel de la cétone est électrophile .

Or pour la quinone 5 , l'effet + M des groupes hydroxyle diminue cette électrophilie , d'où une réactivité plus faible .

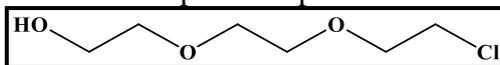


Q35. A partir des deux demi réactions électroniques , on obtient :



Q36. Il s'agit ici de former un étheroxyde à partir d'un alcool : on privilégie la **méthode de Williamson** : Activation nucléophile du phénol **6** par action de la soude (pas besoin d'une base plus forte , pKa (phénol / phénolate = 10)

Substitution nucléophile sur le substrat suivant par exemple



C'est une méthode connue de protection des alcools , les alcools protégés sont notés ROMEM (on a aussi ROMOM)

Troisième partie

Centrale , PC , 2017

Unité de purification du méthacrylate de méthyle

Q38Les TP peuvent servir ...

L'extraction liquide liquide consiste à faire passer une substance d'un solvant -dont elle est souvent difficile à séparer- dans un autre solvant -dont elle sera facilement isolable.

Elle peut être décrite simplement comme un transfert de matière entre deux phases liquides non ou partiellement miscibles.

Une extraction liquide liquide est basée sur la différence de solubilité de l'espèce d'intérêt dans deux solvants différents non miscibles et de densité différente .

Exemples :

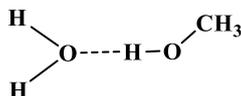
TP sur le coefficient de partage de première année

TP 6 : extraction de la vanilline

Autre possibilité : décrire l'extraction dans le cas du traitement du milieu réactionnel en fin de synthèse organique .

Q39. Le méthanol est entraîné dans la phase aqueuse , le MMA non : le méthanol est soluble dans l'eau , le MMA non .

L'affinité du méthanol pour l'eau s'explique par la possibilité de liaison H intermoléculaire :



Pour le MMA , la chaîne carbonée , **peu polaire** présente un **caractère hydrophobe** et le MMA est aprotique d'où l'absence de liaison H avec l'eau .

Q40. L'allure du diagramme indique que les deux espèces (eau et MMA) sont partiellement miscibles à l'état liquide .

Nature des phases :

Domaine	Nature et composition des phases en présence
4	1 phase vapeur constituée d'eau et de MMA
3	1 phase vapeur constituée d'eau et de MMA 1 phase liquide : solution de MMA dans l'eau
5	1 phase vapeur constituée d'eau et de MMA 1 phase liquide : solution d'eau dans MMA
2	1 phase liquide homogène : solution de MMA dans l'eau
1	2 phases liquides non miscibles : solution d'eau dans MMA et solution de MMA dans l'eau
6	1 phase liquide : solution d'eau dans MMA

Q41. Le point de coordonnées ($w = 0,20$ et $t = 27^\circ\text{C}$ ou 300 K) se trouve dans le domaine 1 .

On pose L_A : phase liquide où l'eau est majoritaire (solution aqueuse de MMA) , L_O : phase liquide où le MMA est majoritaire)

Par application du théorème des segments inverses à 300 K :

$$\frac{m(L_A)}{m(L_O)} = \frac{0,95 - 0,20}{0,20 - 0,02} = 4,17 \quad \text{ou} \quad \frac{m(L_A)}{m} = \frac{0,95 - 0,20}{0,95 - 0,02} = 0,80$$

Par ailleurs la masse de MMA dans la phase aqueuse s'exprime selon $m_{\text{MMA}} = w m(L_A)$ avec w lue sur le diagramme $w = 0,02$ et la masse totale de MMA vérifie $m_{\text{tot}} = 0,20 m$

$$\text{D'où } m_{\text{MMA}} = 0,02 * 0,80m = 0,02 * 0,80 * \frac{m_{\text{tot}}}{0,20} \quad \text{soit } m_{\text{MMA}} = 0,08 m_{\text{tot}}$$

Autrement dit on a environ **8 % de MMA en phase aqueuse** .

Q42. Pour la distillation , la vapeur et donc ensuite le distillat a pour composition celle de *l'hétéroazéotrope* ($w_{\text{MMA}} = 0,5$) ; mauvaise technique de séparation .

La force du procédé utilisé est l'extraction qui permet une séparation de l'eau et du MMA qui se retrouvent dans deux phases différentes ; la présence de méthanol contribue à diminuer fortement la solubilité du MMA dans l'eau.

Q43. On fait un bilan de matière relatif au MMA pour la colonne C_1 ;

On se place toujours dans le cadre d'un régime permanent , dans la colonne C_1 , il n' a pas de processus transformant le MMA donc la quantité de MMA en sortie doit être égale à la quantité en entrée

$$F_e (\text{MMA}) = F_s (\text{MMA}) \quad F : \text{flux molaire}$$

$$\text{Ou } D_{mE} (\text{MMA}) = D_{mS} (\text{MMA}) \quad D_m : \text{débit massique}$$

« Masse à l'entrée = masse en sortie »

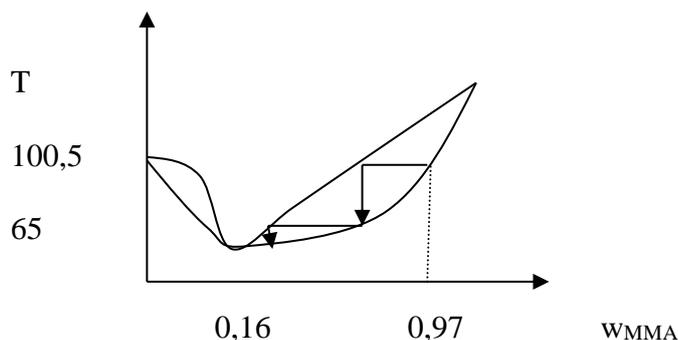
$$w_{\text{MMA}} D_A / M_{\text{MMA}} = w'_{\text{MMA}} D_R / M_{\text{MMA}} ; \text{ avec } w_{\text{MMA}} = 0,56 \text{ et } w'_{\text{MMA}} > 97 \% , \text{ on obtient}$$

$$\boxed{D_R = 1210 \text{ kgh}^{-1}}$$

Purification du MMA par distillation fractionnée dans la colonne D_1 .

Q47. Le distillat étant composé d'un mélange MMA – méthanol : si la colonne à distiller a été optimisée on peut en déduire que le diagramme présente un azéotrope tel que $w_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,84$ ou $w_{\text{MMA}} = 0,16$

$w_{\text{MMA}} (\text{distillat}) < w_{\text{MMA}} (\text{mélange de départ})$ et le résidu de la distillation étant le MMA ,on en duit la position de l'azéotrope



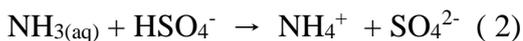
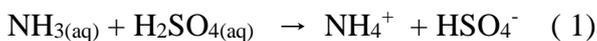
b) voir les flèches sur le digramme

Unité de traitement des acides résiduaire

Neutralisation de la solution sulfurique d'hydrogénosulfate d'ammonium.

Q45. Il se produit des réactions acide base entre l'ammoniac et les acides résiduaire .

On suppose que ces réactions se produisent en solution aqueuse , après dissolution du gaz NH₃ en solution .
D'où 2 réactions possibles



Leur constante d'équilibre vérifie : $K_1^\circ = \frac{K_a(\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HSO}_4^-)}{K_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3)}$ et $K_2^\circ = \frac{K_a(\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-})}{K_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3)}$

On en déduit $K_1^\circ > 10^{9,2}$ et $K_2^\circ = 10^{7,3}$

Ces deux réactions sont **quantitatives** .

Evaporation de l'eau et cristallisation du sulfate d'ammonium

Q46. L'objectif est d'obtenir des cristaux de sulfate d'ammonium , ce qui suppose de diminuer leur solubilité . Or la solubilité dépend du solvant et de la température .

En évaporant l'eau , on diminue la quantité de solvant et donc la quantité de matière dissoute .

Par ailleurs , conformément à la grandeur fournie : $\Delta_{\text{diss}}\text{H}^\circ = 11,1 \text{ kJmol}^{-1}$, la dissolution des cristaux de sulfate d'ammonium est endothermique : elle sera défavorisée par une diminution de température .

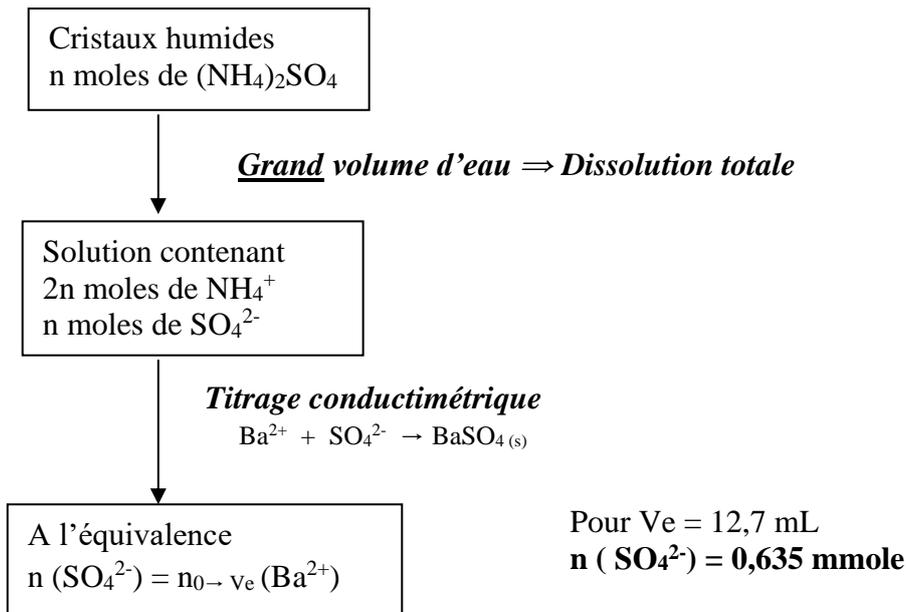
Ainsi en ramenant la température à 10° C , on favorise la formation des cristaux .

Q47. En se référant aux données fournies , on détermine la réaction de précipitation qui sert de support au dosage : $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_{4(\text{s})}$ $K^\circ = 1 / K_S = 10^{10}$

Cette réaction s'accompagne d'une variation de la quantité d'ions : elle peut être suivie par conductimétrie .

L'équivalence est alors repérée par un **point anguleux** .

Le dosage permet de déterminer la quantité d'ions sulfate présents dans l'échantillon



On en déduit la masse de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ contenue dans l'échantillon : $m = 0,635 \cdot 10^{-3} \cdot 132 = 0,0838 \text{ g}$
Et finalement $m_{\text{eau}} = 90,2 - 83,8 = 6,4 \text{ mg}$
Ainsi , le taux d'humidité est $\tau = 6,4 / 83,8$ $\tau = 7,6 \%$

Q48. Autre méthode : on prend un échantillon de masse connue m_0 et on le met à l'étuve jusqu'à ce que la masse n'évolue plus . Si m_f est cette masse finale : $m_{\text{eau}} = m_0 - m_f$

Q49. Encore un bilan de matière , pour le sulfate d'ammonium dans le cadre de l'approximation citée
masse de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dans la solution = masse de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dans les cristaux , soit
 $w_2 D_2 = w_6 D_6$

avec $w_6 = \frac{m}{m + m_{\text{eau}}} = \frac{1}{1 + \tau}$: $w_2 D_2 = \frac{1}{1 + \tau} D_6$ A. N. $\tau = 7,5 \%$

Les deux valeurs de τ sont compatibles .

Quatrième partie : espèce fluorescentes

Centrale PC , 2022

Q50 . La relation de définition de l'absorbance s'écrit : $A = \log \left(\frac{I_0}{I_t} \right)$

Φ_F est défini par $\Phi_F = \frac{\text{nombre de photons emis}}{\text{nombre d ephotons absorbés}}$

L'intensité étant supposée proportionnelle au nombre de photons ,

Nombre de photons absorbés = nombre de photons envoyés – nombre de photons transmis , d'où

$$\Phi_F = \frac{I_F}{I_0 - I_t}$$

Et

$I_F = \Phi_F I_0 (1 - 10^{-A})$

Q51. En utilisant le développement limité indiqué : $I_F = \Phi_F I_0 (1 - (1 - 2,3 A))$

$I_F = 2,3 \Phi_F I_0 A$

Pour des solutions très diluées, la loi de Beer Lambert est vérifiée : $A = \epsilon l C$

Soit $I_F = 2,3 \Phi_F I_0 \epsilon l C$, on retrouve l'expression de l'énoncé à condition de poser $\boxed{K = 2,3 \epsilon l \Phi_F}$

Q52. Chaque étape d'un mécanisme réactionnel est élémentaire par définition, on peut lui appliquer la relation de Van't Hoff. On obtient ainsi :

$$\frac{d[E]}{dt} = -k_1[E] + k_{-1}[Z]$$

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_1[E] - k_{-1}[Z] - k_2[Z]$$

$$\frac{d[F]}{dt} = k_2[Z]$$

Q53. L'hypothèse d'équilibre rapide conduit à $\frac{[Z]}{[E]} = K^\circ$ et $K^\circ = \frac{k_1}{k_{-1}}$

D'autre part, la conservation de la matière s'écrit $C_0 = [Z] + [E] + [F] = [Z] (1 + 1/K^\circ) + [F]$

On reporte l'expression de $[Z]$ dans la troisième équation différentielle :

$$\frac{d[F]}{dt} = k_2[Z] = k_2 \frac{C_0 - [F]}{1 + \frac{1}{K^\circ}}$$

$$\frac{d[F]}{dt} + \frac{k_2}{1 + \frac{1}{K^\circ}} [F] = \frac{k_2 C_0}{1 + \frac{1}{K^\circ}}$$

On pose $\boxed{\alpha = \frac{k_2 K^\circ}{1 + K^\circ}}$

La résolution de l'équation différentielle vérifiée par $[F]$ conduit à $[F] = A \exp(-\alpha t) + C_0$ et $[F]_0 = 0$ $[F] = C_0 (1 - \exp(-\alpha t))$

Q54. La coumarine est l'espèce fluorescente : $I_F = KI_0 [F]$: $\boxed{I_F = KI_0 C_0 (1 - \exp(-\alpha t))}$

A partir de l'expression, on prévoit

- Pour $t = 0$ $I_F = 0$, ce qui n'est pas tout à fait vérifié
- Pour $t \rightarrow \infty$, $I_F \rightarrow KI_0 C_0$, ce qui est compatible avec l'asymptote horizontale

Q55. Pour le nouveau graphe, on peut reprendre les arguments de la question précédente.

La différence entre les deux se situe au niveau de la croissance des valeurs de I_F : la croissance est moins marquée pour ce deuxième graphe ... mais difficile de l'exploiter dans la mesure ou aucune valeur de I_F n'est fournie ...

On peut éventuellement déterminer le temps pour lequel l'intensité est divisée par 2 par rapport à la valeur limite.

Pour la figure 15, on lit $t \approx 1000s$

A partir des valeurs fournies pour les constantes de vitesse, on peut évaluer α

$I_F = KI_0 C_0 / 2$ pour t vérifiant $KI_0 C_0 (1 - \exp(-\alpha t)) = KI_0 C_0 / 2$ soit $\exp(-\alpha t) = 0,5$ ou $t = \ln 2 / \alpha$

A.N. $t = 875 s$ pour le premier modèle : ce n'est pas la valeur lue sur le graphe.

Pour le deuxième modèle (figure 16), on retrouve bien la valeur de 1000s sur la courbe.