

Corrigé de l'épreuve C 2023

Ce corrigé n'est pas officiel. Il s'agit d'une proposition que j'ai rédigée de mon côté et à l'aide des copies que j'ai corrigées.

Le rapport du jury indique qu'il y a 17 questions fondamentales dans le sujet, mais celles-ci ne sont pas clairement indiquées. Le symbole **(f)** indique les questions que je pense être fondamentales.

Si vous trouvez une erreur dans ce corrigé, vous pouvez me contacter par mail à l'adresse indiquée en pied de page (il faut remplacer le symbole # par un @).

I. Synthèse de MOF : Metal Organic Framework

A. Les "briques" inorganiques

A.1. Du concept d'électronégativité au modèle des charges partielles

1. **(f)** L'électronégativité est utilisée pour déterminer si une liaison est **polarisée** et par extension si une molécule est polaire.

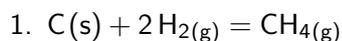
2. **(f)** La référence dans l'échelle de Pauling est l'atome d'**hydrogène** dont l'électronégativité est fixée à **2,20**.

3. **(f)** L'électronégativité **augmente de gauche à droite** d'une période et **diminue de haut en bas** d'une colonne de la classification périodique.

4. On utilise le fait que l'électronégativité du fluor vaut 3,98 dans l'échelle de Pauling ainsi que les énergies de dissociation des liaisons H-H, H-F et F-F :

$$\chi(H) = \chi(F) - 0,102\sqrt{D_{HF} - \sqrt{D_{HH}D_{FF}}} = 2,20 \quad (1)$$

5. On considère les équilibres de formation du méthane et du propane pour obtenir les valeurs des énergies de dissociation des liaisons C-H et C-C :

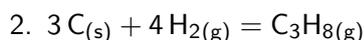


L'enthalpie de formation du méthane s'exprime également :

$$\Delta_f H_{methane}^\circ = \Delta_{sub} H_{C_{graphite}}^\circ - 4D_{CH} + 2D_{HH} \quad (2)$$

Alors,

$$D_{CH} = \frac{\Delta_{sub} H_{C_{graphite}}^\circ - \Delta_f H_{methane}^\circ + 2D_{HH}}{4} = 415 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (3)$$



$$\Delta_f H_{propane}^\circ = 3\Delta_{sub} H_{C_{graphite}}^\circ - 8D_{CH} - 2D_{CC} + 4D_{HH} \quad (4)$$

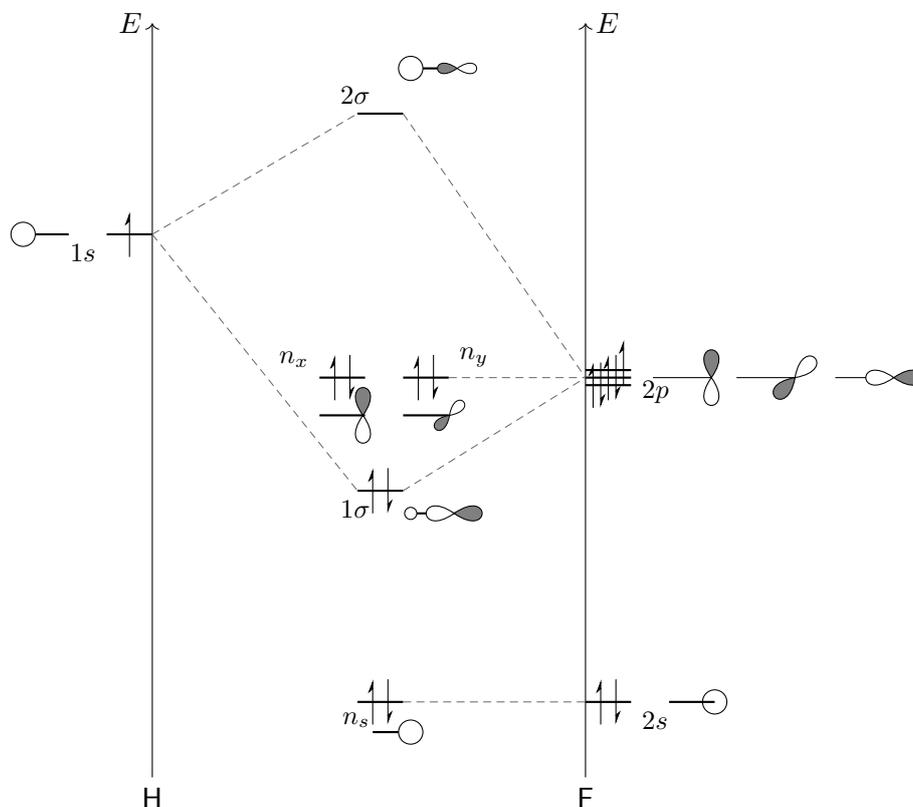
Alors,

$$D_{CC} = \frac{3\Delta_{sub} H_{C_{graphite}}^\circ - \Delta_f H_{propane}^\circ - 8D_{CH} + 4D_{HH}}{2} = 333 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (5)$$

On peut maintenant calculer l'électronégativité du carbone à l'aide de la relation (1) :

$$\chi(C) = \chi(H) + 0,102\sqrt{D_{CH} - \sqrt{D_{HH}D_{CC}}} = 2,80 \quad (6)$$

6. (f) Le diagramme d'orbitales moléculaires du l'acide fluorhydrique a pour allure :



On remarque que les orbitales occupées de HF sont **majoritairement portées par l'atome de fluor**. On a ainsi une répartition des charges différentes par rapport aux deux atomes isolés et tenant compte de la différence d'électronégativité : **le fluor attire davantage à lui les électrons**. La différence d'électronégativité se voit sur le diagramme car les orbitales atomiques du fluor sont **plus basses en énergie** que celles de l'hydrogène.

7. (f) L'affinité électronique est l'énergie dégagée par la capture d'un électron à un atome selon la réaction : $C_{(g)} + e^- = C_{(g)}^-$.

L'ionisation est l'énergie permettant de retirer un électron à un atome selon la réaction : $C_{(g)} = C_{(g)}^+ + e^-$.

8. (f) Avec cette définition, on peut attribuer des électronégativités aux **gaz nobles**. Ils n'ont en effet pas d'électronégativité de Pauling car ils ne peuvent pas former de liaisons.

9. Faisons un développement de Taylor de la fonction $E(n)$ en $n - 1$ et $n + 1$:

$$E(n + 1) = E(n) + \left. \frac{\partial E}{\partial n} \right|_n + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial^2 n} \right|_n \quad (7)$$

$$E(n - 1) = E(n) - \left. \frac{\partial E}{\partial n} \right|_n + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial^2 n} \right|_n \quad (8)$$

On fait la différence des deux expressions :

$$E(n + 1) - E(n - 1) = 2 \left. \frac{\partial E}{\partial n} \right|_n = -2\chi \quad (9)$$

Or, l'affinité électronique AE s'exprime comme la différence d'énergie entre le niveau n et le niveau $n + 1$. A l'inverse, l'énergie d'ionisation E_I s'exprime comme la différence d'énergie entre le niveau $n - 1$ et le niveau n .

On a ainsi :

$$E(n + 1) - E(n - 1) = E(n + 1) - E(n) + E(n) - E(n - 1) = -(AE + E_I) \quad (10)$$

On retrouve la définition de l'électronégativité selon Mulliken :

$$\chi = \frac{AE + E_I}{2} \quad (11)$$

10. L'électronégativité moyenne s'exprime pour tout i :

$$\bar{\chi} = \chi_i = \chi_i^* + \delta \times \eta_i = \chi_i^* + 1,36\delta_i\sqrt{\chi_i^*} \quad (12)$$

On isole tout d'abord δ_i :

$$\delta_i = \frac{\bar{\chi} - \chi_i^*}{1,36\sqrt{\chi_i^*}} \quad (13)$$

Puis, on somme les charges partielles de l'ensemble des atomes pour obtenir la charge de la molécule :

$$\sum_i p_i \delta_i = z = \sum_i p_i \frac{\bar{\chi} - \chi_i^*}{1,36\sqrt{\chi_i^*}} = \sum_i \frac{p_i \bar{\chi}}{1,36\sqrt{\chi_i^*}} - \sum_i \frac{p_i \sqrt{\chi_i^*}}{1,36} = \bar{\chi} \sum_i \frac{p_i}{1,36\sqrt{\chi_i^*}} - \sum_i \frac{p_i \sqrt{\chi_i^*}}{1,36} \quad (14)$$

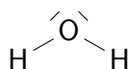
$$\Leftrightarrow \bar{\chi} = \left(z + \frac{\sum_i (p_i \sqrt{\chi_i^*})}{1,36} \right) \times \frac{1,36}{\sum_i \frac{p_i}{\sqrt{\chi_i^*}}} \quad (15)$$

$$\bar{\chi} = \frac{\sum_i p_i \sqrt{\chi_i^*} + 1,36z}{\sum_i \frac{p_i}{\sqrt{\chi_i^*}}} \quad (16)$$

11. On calcule tout d'abord l'électronégativité moyenne de la molécule d'eau ($z = 0$, $\chi(\text{H}) = 2,10$ et $\chi(\text{O}) = 3,50$) : $\bar{\chi} = 2,49$.

On peut alors déterminer la charge partielle de chaque atome : $\delta(\text{H}) = 0,198$ et $\delta(\text{O}) = -0,397$.

12. (f) Le schéma de Lewis de la molécule d'eau est :



La molécule d'eau est AX_2E_2 selon le modèle VSEPR donc **coudée**.

On relie le moment dipolaire permanent μ au moment dipolaire de liaison μ_{OH} grâce à la relation de Chasles et aux formules de trigonométrie :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{OH,1} + \vec{\mu}_{OH,2} \quad (17)$$

Projection selon l'axe qui contient μ :

$$\mu = 2 \cos\left(\frac{\widehat{HOH}}{2}\right) \mu_{OH} \quad (18)$$

Le degré d'ionicité δ est relié au moment dipolaire de liaison :

$$\mu_{OH} = Q \times d_{OH} = \delta e d_{OH} \quad (19)$$

Alors,

$$\delta = \frac{\mu}{2e \cos\left(\frac{\widehat{HOH}}{2}\right) d_{OH}} = 0,328 \quad (20)$$

Chaque atome d'hydrogène porte une charge partielle égale à **0,164** et l'atome d'oxygène porte une charge partielle égale à **-0,328**.

On retrouve les mêmes signes pour les charges partielles : négatif pour O et positif pour H, ainsi que le même ordre de grandeur. Les deux modèles sont **cohérents**.

A.2. Réactivité des cations métalliques en solution aqueuse

13. On détermine d'abord l'électronégativité moyenne du complexe fer aqua : $\bar{\chi} = 2,66$.

On en déduit la charge partielle de la molécule d'eau :

$$\delta_{H_2O} = 2 \times \frac{\bar{\chi} - \chi_H^*}{1,36\sqrt{\chi_H^*}} + \frac{\bar{\chi} - \chi_O^*}{1,36\sqrt{\chi_O^*}} = 0,245 \quad (21)$$

Pour une molécule d'eau libre, on obtient une valeur **nulle**. Après complexation, les molécules d'eau acquièrent une **charge partielle positive** : une partie de la densité électronique a été cédée au centre métallique pour que la liaison de coordination existe.

14. La déprotonation d'une molécule d'eau autour du complexe a pour effet de **diminuer le pH** de la solution car la concentration en ions oxonium augmente.

15. (f) Le chlorure de fer(III) se dissocie entièrement dans l'eau pour former le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et trois ions chlorure. Cette réaction est supposée totale donc la concentration en complexe de fer est égale à c_0 initialement.

Considérons la réaction acido-basique entre le complexe de fer et l'eau :

	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	+	H_2O	=	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	+	H_3O^+
$t = 0$	c_0		∞		0		0
Equilibre	$c_0(1 - \alpha)$		∞		α		α

On néglige pour l'instant l'autoprotolyse de l'eau.

A l'équilibre, le quotient réactionnel de la réaction est égal à la constante d'acidité du couple :

$$K_a = \frac{\alpha^2}{c_0(1 - \alpha)} \simeq \frac{\alpha^2}{c_0} \quad (22)$$

On a fait l'hypothèse que la dissociation est très faible : $c_0 \gg \alpha$.

Ainsi,

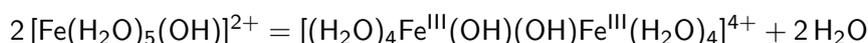
$$\alpha = \sqrt{K_a c_0} = 0,01 \ll c_0 \quad (23)$$

L'hypothèse est bien vérifiée. Alors,

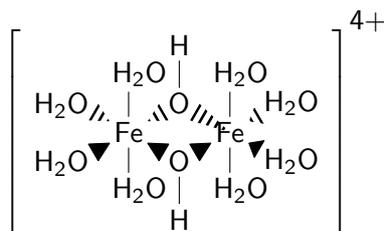
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \alpha = 2 \quad (24)$$

Cette valeur est bien inférieure à 7 donc on peut bien négliger l'autoprotolyse de l'eau.

16. L'équation de dimérisation est :

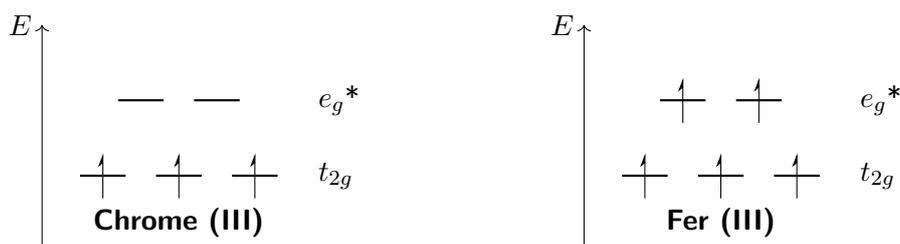


Le dimère a pour structure :



17. Après le départ d'une molécule d'eau, le complexe passe d'une géométrie **octaédrique** à une géométrie **pyramidale à base carrée**.

18. (f) Le chrome(III) possède 3 électrons de valence. Le fer(III) possède 5 électrons de valence :



On calcule les énergies de stabilisation du champ cristallin $ESCC$ pour les deux ions :

$$ESCC(\text{Cr}^{3+}) = -3 \times \frac{2}{5} \Delta_o = \frac{-6}{5} \Delta_o \quad (25)$$

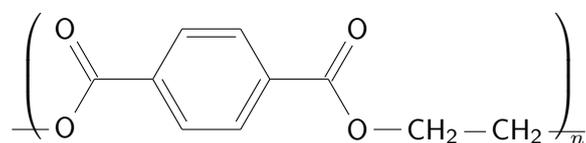
$$ESCC(\text{Fe}^{3+}) = -3 \times \frac{2}{5} \Delta_o + 2 \times \frac{3}{5} \Delta_o = 0 \quad (26)$$

19. Le chrome(III) est **davantage stabilisé** par la complexation des molécules d'eau que le fer(III). Il réagit donc **plus lentement** et la constante de vitesse d'échange est **plus faible** que pour le fer.

20. Dans le cas du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, la charge partielle du groupement OH vaut **-0,011**. Dans le cas du dimère, la charge partielle vaut **0,026**. Dans le premier cas, le groupement OH est suffisamment nucléophile pour réaliser la substitution, mais ce n'est pas le cas dans le second.

B. Les briques organiques

21. (f) Le polyéthylène téréphtalate (PET) est produit à partir d'acide téréphtalique. Son motif est :



22. (f) L'économie d'atomes s'exprime ainsi :

$$EA = \frac{M(\text{produit})}{\sum_i M(\text{produit})_i} = \frac{M(\text{réactif})}{\sum_j M(\text{réactif})_j} \quad (27)$$

où $M(\text{produit})$ est la masse molaire du produit d'intérêt, $\sum_i M(\text{produit})_i$ la somme des masses molaires des produits, qui est également par conservation de la matière à celle des réactifs $\sum_j M(\text{réactif})_j$.

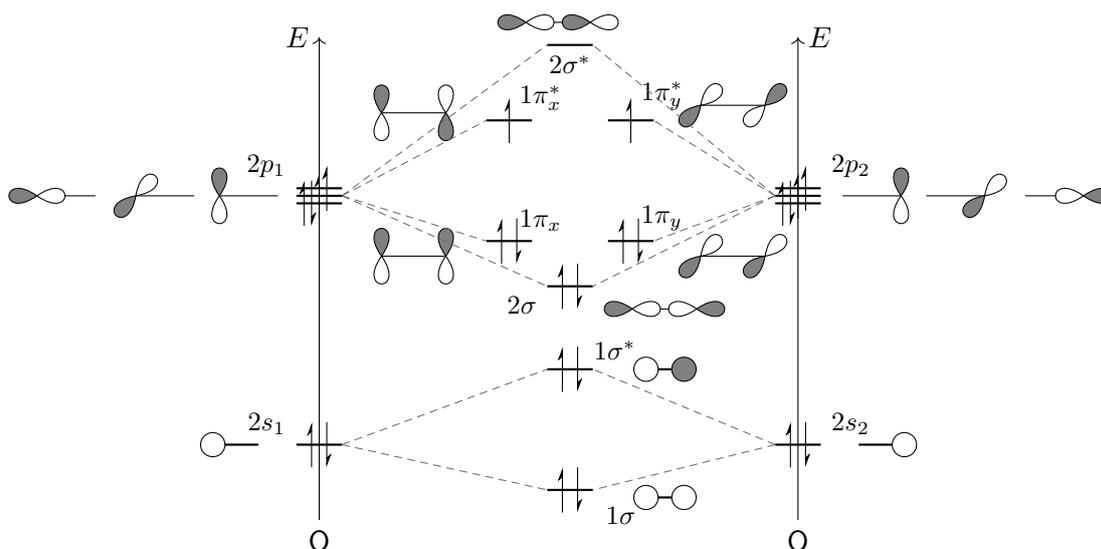
Dans le cas du dioxygène, tous les atomes de la molécule se retrouvent dans le produit oxydé. En revanche, si on considère le permanganate de potassium, les atomes de potassium, de manganèse et deux atomes

d'oxygène ne sont pas retrouvés dans le produit d'intérêt. L'économie d'atomes est donc bien meilleure pour le procédé AMOCO.

23. Le groupement carboxyle est **mésomère attracteur** tandis que le groupement méthyle est **donneur par hyperconjugaison**. Ainsi, le groupement méthyle de l'acide *para*-méthylbenzoïque est particulièrement **appauvri en électron**. Il peut donc difficilement céder des électrons pour être oxydé. On comprend ainsi que l'oxydation de cette molécule est bien plus lente que celle du *para*-xylène.

L'ester étant un moins **bon groupe mésomère attracteur** que l'acide carboxylique. L'oxydation devient possible à la troisième étape.

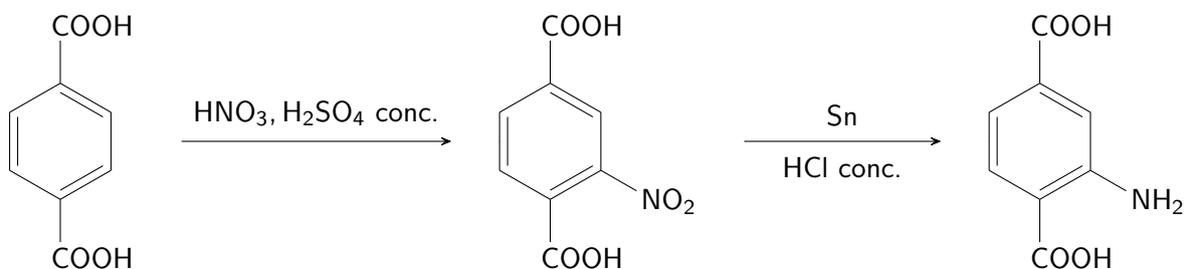
24. (f) Le caractère triplet de l'état fondamental du dioxygène se voit sur son diagramme d'orbitales moléculaires : deux électrons sont non appariés donc le spin de la molécule vaut 1 et la multiplicité de spin vaut 3.



25. La différence de solubilité de l'acide téréphtalique et du produit facilitera la séparation en fin de synthèse : il suffira de placer un filtre en en sortie de réacteur pour ne récupérer que la fraction liquide. L'autre réactif étant le dioxygène, il est également dans une phase distincte que le produit donc on devrait limiter les étapes de purification.

26. Dans le procédé AMOCO, il faut un catalyseur avec un **pouvoir oxydant assez fort** pour observer l'oxydation du *para*-xylène par le dioxygène de l'air. On utilise donc un complexe de cobalt ou de manganèse. Lors du recyclage, on souhaite réduire l'acide 4-formyl-benzoïque (sous-oxydé) pour obtenir l'acide *para*-méthyle-benzoïque. Il faut donc un **bon réducteur**, d'où l'emploi de palladium.

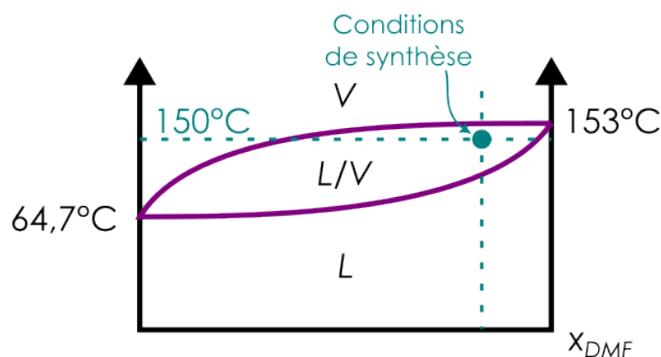
27. (f) On propose une synthèse en deux étapes : nitration de l'aromatique puis réduction du groupement nitro en amine :



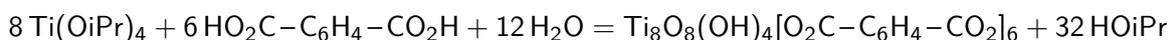
C. Formation du réseau hybride

28. Le diagramme binaire méthanol-DMF est à **simple fuseau**. La température de la synthèse est fixée à 150 °C, soit **très proche de la température d'ébullition** du DMF (153 °C), **solvant majoritaire** et

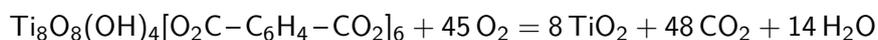
possédant la température d'ébullition **la plus élevée** ($T_{fus}(\text{méthanol}) = 64,7 \text{ }^\circ\text{C}$). Nous nous trouvons donc bien dans des conditions solvothermales car le mélange binaire se situe à l'**équilibre liquide-vapeur**.



29. La formation du MIL-125 a pour équation-bilan :



30. (f) La décomposition du MOF a pour équation-bilan :



31. Si la réaction précédente est totale, pour un cluster de MOF décomposé, on forme 8 TiO_2 . On prend pour masse molaire du cluster $M(\text{MOF}) = 1564 \text{ g/mol}$, pour masse molaire de TiO_2 $M(\text{TiO}_2) = 80 \text{ g/mol}$. La perte de masse s'exprime :

$$\alpha = 1 - \frac{m_f}{m_i} = 1 - \frac{8M(\text{TiO}_2)}{M(\text{MOF})} = 59 \%$$
 (28)

On obtient une valeur plus élevée que ce qui est observé expérimentalement sur le thermogramme : la combustion n'est pas complète.

II. Analyse structurale d'un MOF

32. Le MIL-125 cristallise dans une structure avec $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ et $a = b \neq c$. Il s'agit d'une structure **quadratique**. Le groupe d'espace du MOF est noté $I_{\frac{4}{m}}mm$. Le mode de réseau est donc **I (internal)**.

33. Les polyèdres de titane sont des **octaèdres** liés en couronne par **deux ions O^{2-}** , **un ion OH^-** et par **trois ions téréphtalate**.

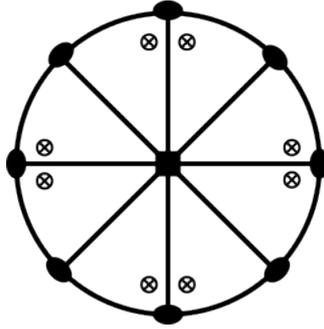
34. La sous-unité inorganique est composée de 8 octaèdres et donc 8 ions titane. Sur cette sous-unité sont attachés 12 ions téréphtalates. On retrouve ainsi la stœchiométrie du MOF : $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]_6$.

35. Le titane est lié à deux ligands X_2 (O^{2-}) partagés entre deux octaèdres et quatre ions LX (OH^- et ion téréphtalate) également partagés entre deux octaèdres. D'après le formalisme de Green, le titane est au degré d'oxydation **+IV**.

Remarque Avec le modèle ionique : on considère la formule brute du MOF $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]_6$. Le ligand O^{2-} apporte deux électrons, le ligand OH^- un seul et le ligand $^-\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2^-$ deux également. Ainsi, le degré d'oxydation (do) du titane vérifie : $8 \times \text{do} + 8 \times (-2) + 4 \times (-1) + 6 \times (-2) = 0$, c'est-à-dire $\text{do} = +\text{IV}$.

36. On retrouve dans le cluster inorganique un axe de rotation principal C_4 (ou 4) orthogonal à un plan de réflexion, d'où la notation $\frac{4}{m}$. Il y a également deux autres plans miroirs orthogonaux au premier plan d'où la notation mm .

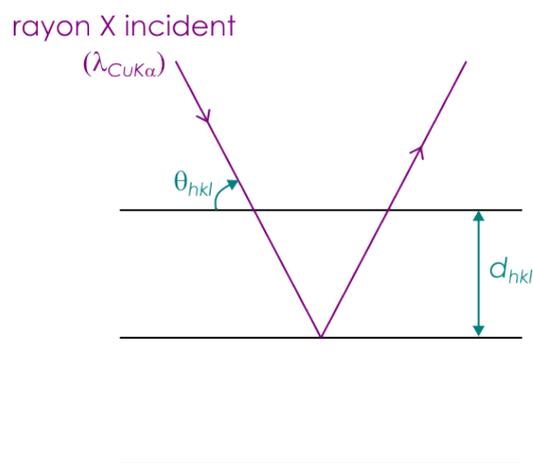
37. La projection stéréographique du groupe $\frac{4}{m}mm$ est donnée ci-après :



On observe 16 positions équivalentes donc l'ordre du groupe vaut **16**.

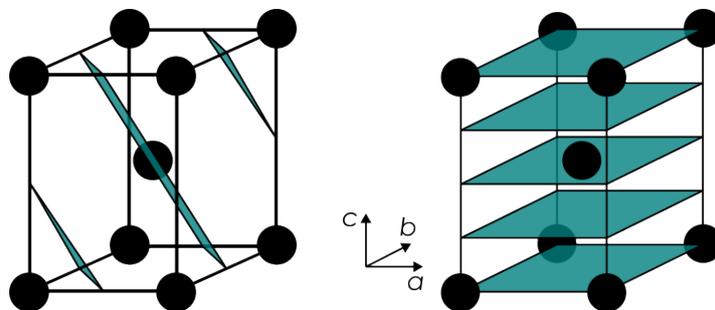
38. Les atomes de titane se situent dans le plan m orthogonal à l'axe de rotation 4. Les groupements oxo se situent dans les plans m qui contiennent l'axe 4. Les groupements hydroxo sont aux intersections des plans m et $\frac{1}{m}$.

39. (f) d_{hkl} est la distance entre les plans réticulaires, θ_{hkl} est l'angle incident du faisceau de rayons X correspondant à une interférence constructive, n est l'ordre de l'interférence et $\lambda_{CuK\alpha}$ est la longueur d'onde du rayon X incident :



$K\alpha$ est le nom de la raie d'émission X du cuivre qui est utilisée dans la lampe produisant le rayonnement incident.

40. Le plan (222) est représenté à gauche, le plan (004) à droite :



41. Entre deux plans réticulaires dans une maille quadratique, on observe une distance interréticulaire :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (29)$$

Ainsi, $d_{004} = \frac{c}{4}$ et $d_{400} = \frac{a}{4}$.

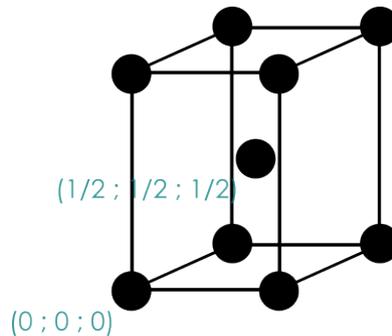
En reprenant la loi de Bragg pour la première interférence constructive ($n = 1$), on peut isoler ces deux distances :

$$a = \frac{4\lambda}{2 \sin \theta_{400}} ; \quad c = \frac{4\lambda}{2 \sin \theta_{004}} \quad (30)$$

On lit sur le diffractogramme $2\theta_{400} = 19,0^\circ$ et $2\theta_{004} = 19,5^\circ$. On fait l'application numérique : $a = 1,87 \times 10^{-9}$ m et $c = 1,82 \times 10^{-9}$ m.

42. On remarque que les indices de Miller doivent vérifier $h + k + l$ pair pour observer un pic de diffraction.

43. (f) La maille I est une maille centrée. Elle ne contient que deux particules :



44. Le facteur de structure pour une maille I s'exprime :

$$F_{hkl} = f e^{2i\pi(h \times 0 + k \times 0 + l \times 0)} + f e^{2i\pi(h \times 1/2 + k \times 1/2 + l \times 1/2)} = f(1 + e^{i\pi(h+k+l)}) \quad (31)$$

Le facteur de structure est nul si $e^{i\pi(h+k+l)} = -1$, c'est-à-dire si $h + k + l$ est impair.

Ainsi, le facteur de structure ne s'annule pas si $h + k + l$ est **pair**. On retrouve la **même condition** que dans la question 42.

45. On peut assimiler les axes du repère cartésien aux paramètres de maille : a est selon l'axe (Ox), b selon l'axe (Oy) et c selon l'axe (Oz).

On remarque alors que le plan (200) ne contient que **très peu d'atomes**, contrairement au plan (002) qui coupe notamment deux unités inorganiques. Ainsi, puisque l'intensité des pics de diffraction étant **proportionnelle au nombre d'atomes** dans le plan réticulaire considéré, **le pic (200) est bien moins intense que le pic (002)**.

46. (f) La masse volumique s'exprime comme le rapport de la masse des atomes dans une maille sur le volume de celle-ci. L'IRMOF-1 cristallise dans une maille cubique simple donc la population de la maille vaut 1 :

$$\rho = \frac{M(\text{Zr}_4\text{O}[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]_3)}{\mathcal{N}_A \times a^3} \quad (32)$$

On calcule séparément : $M(\text{Zr}_4\text{O}[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]_3) = 872$ g/mol.

Ainsi, $\rho = 6,90 \times 10^2$ kg/m³.

On retrouve un ordre de grandeur classique pour un solide moléculaire.

47. Le volume de la cavité d'une maille est celui d'une sphère de rayon $a/2$. Le volume spécifique s'exprime ainsi comme le rapport du volume de la cavité par la masse d'une maille :

$$V_{spe} = \frac{\frac{4}{3}\pi a^3 \times \mathcal{N}_A}{8 \times M(\text{Zr}_4\text{O}[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]_3)} = 7,59 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{g} \quad (33)$$

La surface spécifique est définie à partir de la surface de la sphère inscrite dans la maille :

$$S_{spe} = \frac{4\pi a^2 \times \mathcal{N}_A}{4 \times M(\text{Zr}_4\text{O}[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]_3)} = 3,56 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{g} \quad (34)$$

48. La surface spécifique de l'IRMOF-1 est particulièrement grande : 1 g de poudre possède une surface spécifique équivalente à **un petit terrain de football**.

III. Porosité des MOF et application pour le stockage du CO₂

A. Mesure de porosité du solide par adsorption de gaz et modèle Brunauer, Emmett et Teller (BET)

49. On considère l'adsorption des molécules qui conduisent à la première couche. La vitesse nette d'adsorption s'exprime :

$$\frac{dN_{a,1}}{dt} = \alpha_1 P \theta_0 - \beta_1 \theta_1 e^{-E_1/RT} \quad (35)$$

avec θ_0 la proportion de sites libres et θ_1 la proportion de sites déjà occupés. A l'équilibre, la vitesse est nulle donc θ_0 et θ_1 sont reliés par :

$$\alpha_1 P \theta_0 = \beta_1 \theta_1 e^{-E_1/R} \quad (36)$$

50. Par analogie, on obtient une expression similaire pour la couche i :

$$\alpha_i P \theta_{i-1} = \beta_i \theta_i e^{-E_i/R} \quad (37)$$

51. On isole θ_i dans la réponse précédente :

$$\theta_i = \frac{\alpha_i P}{\beta_i} e^{E_i/RT} \theta_{i-1} = \frac{\alpha_i \alpha_{i-1} P^2}{\beta_i \beta_{i-1}} e^{(E_i + E_{i-1})/RT} \theta_{i-2} = \dots \quad (38)$$

$$\theta_i = P^i \prod_{j=1}^i \frac{\alpha_j}{\beta_j} e^{\sum_{j=1}^i E_j/RT} \theta_0 \quad (39)$$

Remarque Les correcteurs pouvaient également attendre la relation :

$$\sum_{i=0}^{\infty} \theta_i = 1 \quad (40)$$

Dans le doute, les deux réponses ont été comptées justes.

52. La quantité de molécules de gaz adsorbées sur la couche i (n_i) est reliée au taux d'occupation des couches inférieures à i et de la couche i (θ_j , j allant de 1 à i), et à la capacité maximale par couche (n_m) :

$$n_i = \sum_{j=1}^i \theta_j n_m \quad (41)$$

La quantité totale de molécules adsorbées sur le solide (on suppose un nombre de couches infini) s'exprime donc :

$$n = \sum_{i=1}^{\infty} n_i = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^i \theta_j n_m \quad (42)$$

Ainsi,

$$n = \sum_{i=1}^{\infty} i \theta_i n_m \quad (43)$$

53. Au delà de la première couche, les interactions lors de l'adsorption **se réduisent aux interactions entre molécules de gaz**. Le substrat est **trop éloigné** pour entrer en jeu. Ainsi, les vitesses et énergie d'adsorption sont équivalentes à partir de $j = 2$.

54. On peut simplifier l'expression de θ_i (39) :

$$\theta_i = P^i \left(\frac{1}{g}\right)^{i-1} \frac{\alpha_1}{\beta_1} e^{(i-1)E_L/RT + E_1/RT} \times \theta_0 = \left(\frac{P}{g} e^{E_L/RT}\right)^i \times g e^{-E_L/RT} \times \frac{\alpha_1}{\beta_1} e^{E_1/RT} \times \theta_0 \quad (44)$$

On retrouve une expression de la forme :

$$\theta_i = C x^i \theta_0, \quad x = \frac{P}{g} e^{E_L/RT} \quad (45)$$

avec :

$$C = g \frac{\alpha_1}{\beta_1} e^{(E_1 - E_L)/RT} \quad (46)$$

55. L'équation 42 donne le rapport n/n_m :

$$\frac{n}{n_m} = \sum_{i=1}^{\infty} i \theta_i = \sum_{i=1}^{\infty} i C x^i \theta_0 \quad (47)$$

56. On résout la somme géométrique :

$$\frac{n}{n_m} = C \theta_0 \frac{x}{(1-x)^2} \quad (48)$$

Par ailleurs, la somme des θ_i , i allant de 0 à l'infini, est égale à 1 :

$$1 = \sum_{i=0}^{\infty} \theta_i = \theta_0 + \sum_{i=1}^{\infty} C x^i \theta_0 = \theta_0 \left(1 + \frac{Cx}{1-x}\right) \quad (49)$$

On isole ainsi une expression de θ_0 que l'on peut injecter dans l'équation 48 :

$$\frac{n}{n_m} = C \frac{x}{(1-x)^2} \times \frac{1}{1 + \frac{Cx}{1-x}} = \frac{Cx}{(1-x)^2 + Cx(1-x)} \quad (50)$$

On conclut :

$$\frac{n}{n_m} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)} \quad (51)$$

57. Si la multicouche est d'épaisseur infinie, alors le rapport n/n_m tend lui-même vers l'infini : une infinité de particules sont adsorbées à la surface. Il faut donc **annuler le dénominateur**. Pour cela, on a deux relations possibles sur x :

$$x = 1 ; \quad x = \frac{1}{1-C} \quad (52)$$

On ne considère que la première relation pour $P = P^\circ$:

$$1 = \frac{P^\circ}{g} e^{E_L/RT} \Leftrightarrow \boxed{P^\circ = g e^{-E_L/RT}} \quad (53)$$

Ainsi, on a à une pression P quelconque :

$$x = \frac{P}{P^\circ} \quad (54)$$

58. On reprend l'expression 51 pour isoler le rapport $x/(n(1-x))$:

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1-x+Cx}{n_m C} = \frac{1}{n_m C} + x \times \frac{C-1}{n_m C} \quad (55)$$

On identifie l'ordonnée à l'origine i et la pente s :

$$\boxed{i = \frac{1}{n_m C}} \quad \boxed{s = \frac{C-1}{n_m C}} \quad (56)$$

59. On injecte i dans l'expression de s :

$$s = \frac{1}{n_m} - \frac{1}{n_m C} = \frac{1}{n_m} - i \quad (57)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{n_m = \frac{1}{s+i}} \quad (58)$$

On isole ensuite C dans l'expression de i :

$$\boxed{C = \frac{1}{n_m i} = \frac{s+i}{i}} \quad (59)$$

60. La régression linéaire de $x/(n(1-x))$ en fonction de x donne : $s = 5,23 \times 10^{-2}$ kg/mol et $i = 1,71 \times 10^{-3}$ ($r^2 = 0,998$).

On en déduit la valeur de la capacité spécifique d'une monocouche : $n_m = 18,5$ mol/kg.

61. La surface spécifique de l'IRMOF-1 correspond à la surface qu'occupe une monocouche de molécules de dioxyde de carbone :

$$\boxed{S_{spe} = N_{CO_2} s_{CO_2} = n_m \mathcal{N}_{ASCO_2}} \quad (60)$$

L'application numérique donne : $S_{spe} = 2,43 \times 10^3$ m²/g.

62. On trouve une valeur du **même ordre de grandeur** que celle trouvée à la question 47. Elle est cependant **plus faible**. L'écart est dû au fait que **le modèle BET est plus fin** que l'estimation des vides dans la structure cristalline. Dans le premier cas, on estime la surface spécifique à l'aide des molécules adsorbées, plus petite unité de mesure accessible : on prend en compte les répulsions intermoléculaires. Dans le second, on estime la surface spécifique grossièrement, en négligeant les interactions répulsives entre molécules.

B. Le stockage du CO₂ dans les MOF

63. A la pression $P = 30$ bar = 3000 kPa, la quantité de matière de CO₂ insérée dans l'IRMOF-1 vaut $N = 18,5$ mmol/g. On multiplie cette quantité par la masse volumique du MOF pour obtenir la quantité de matière que l'on peut stocker dans un mètre cube : $n = 1,28 \times 10^4$ mol/m³.

64. Dans un gaz pur de dioxyde de carbone à la pression $P = 30$ bar, dans un volume $V = 1$ m³ et à la température $T = 298$ K, on a une quantité de matière de CO₂ définie par la loi des gaz parfaits :

$$\boxed{n_{pur} = \frac{PV}{RT} = 1,2 \times 10^3 \text{ mol}} \quad (61)$$

La quantité de CO₂ stockée dans le MOF est **bien plus grande** que celle présente dans le même volume de gaz pur.

65. On multiplie N par la masse molaire de dioxyde de carbone ($M(\text{CO}_2) = 44$ g/mol) pour obtenir la masse de CO₂ stocké dans un kilogramme de MOF : $N_m = 0,81$ kg/kg de MOF.

66. Un kilowattheure génère 60 g de CO₂. Cette même énergie permet de stocker 4,33 kg de dioxyde de carbone. Le bilan de cette transformation est positif car il est moins coûteux de stocker du CO₂ que d'en produire.

67. Si l'on souhaite calculer le bilan CO₂ du stockage de ce gaz dans les MOFs, il faut également prendre en compte le CO₂ émis pour **produire le matériau poreux**.

68. A 30 bar, une même masse de MOF permet de stocker 18,5 mmol/g de CO₂ contre 4,0 mmol/g de méthane. On définit la sélectivité de l'IRMOF-1 à 30 bar comme le rapport de la quantité de CO₂ stocké sur celle de méthane. A 30 bar, elle vaut $s = 4,6$.

69. Le dioxyde de carbone possède un **moment quadripolaire bien plus grand** que le méthane. En effet, les charges partielles portées par les atomes sont élevées dans le premier cas et quasi nulles dans le second. Puisque les sites d'adsorption correspondent aux clusters métalliques **fortement chargés**, on comprend que le MOF a une meilleure sélectivité vis-à-vis du CO₂ que du méthane.

Remarque La polarisabilité peut également jouer dans le processus d'adsorption. Cependant, ici, la polarisabilité du dioxyde de carbone est comparable à celle du méthane. On ne peut donc pas utiliser cette grandeur pour différencier les deux gaz ici.

Extrait du rapport du jury

Pour vous faire une idée des performances des candidats le jour J, lisez avec attention la page suivante.

Rapport sur l'épreuve C - Problème de chimie : « Les MOF – Metal Organic Framework - des matériaux hydrides multifonctionnels »

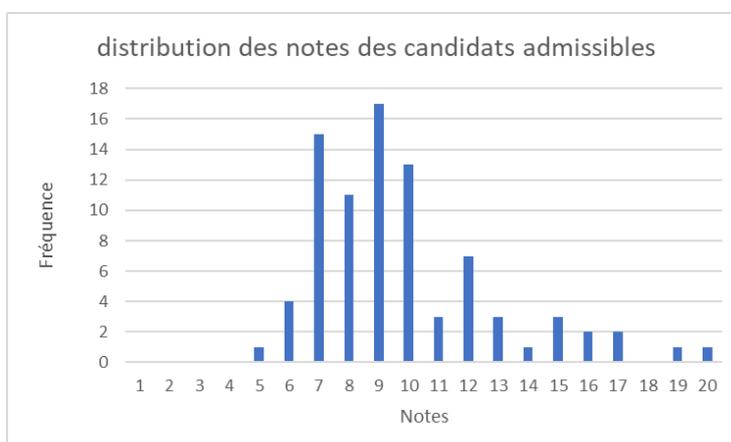
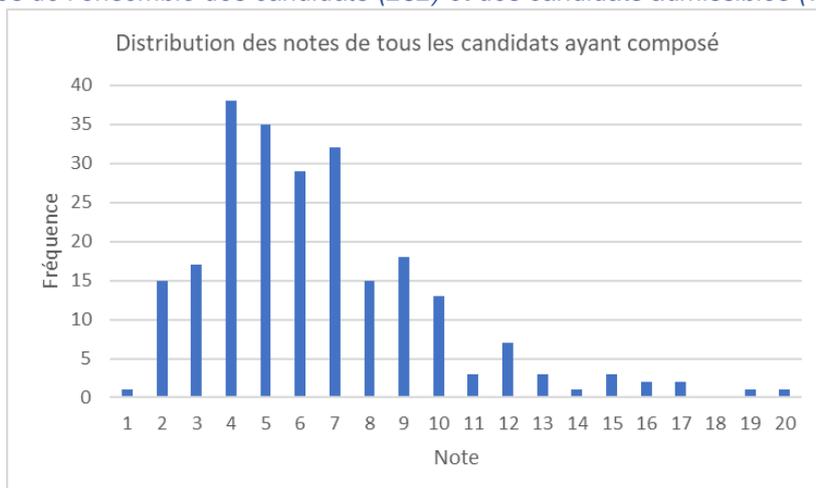
Description du sujet

Le sujet de l'épreuve 2023 avait pour thème la chimie des MOF ou metal organic frameworks, des matériaux constitués d'une composante organique et une autre inorganique qui présentent des nombreuses applications en catalyse et en stockage de petites molécules. Ce sujet se proposait d'étudier la synthèse des unités constituant ces solides, d'étudier leur structure cristalline et leurs propriétés de stockage de molécules gazeuses. Ce sujet permettait d'aborder des domaines variés de la chimie : principe d'électronégativité, thermodynamique, équilibre acide-base en solution aqueuse, synthèse organique, chimie du solide et cristallographie.

Statistiques de l'épreuve

Moyenne des candidats admissibles (76)	9,38	Moyenne des candidats admis (41)	10,95
Ecart-type	3,11	Ecart-type	3,32
Min	4,38	Min	5,63
Max	20,00	Max	20,00

Répartition des notes de l'ensemble des candidats (252) et des candidats admissibles (76)

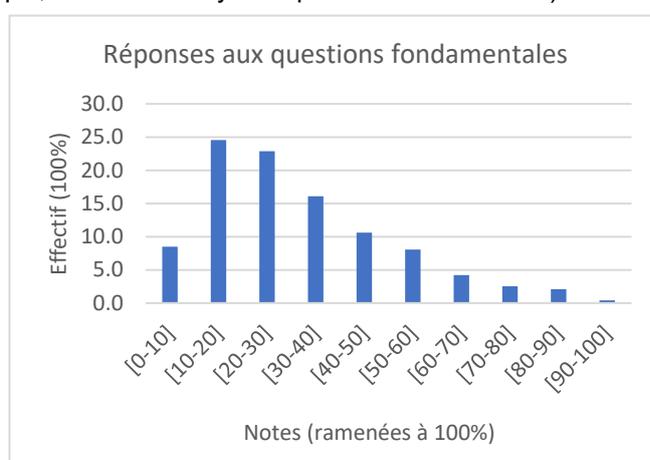


Il est à noter que 5 % du total des points de la copie ont été attribués à la présentation, à la qualité de rédaction, au soin apporté à l'écriture et aux schémas. En effet, il est primordial que les futurs enseignants soient aptes à rédiger et expliciter de manière pédagogique et détaillée un raisonnement, en s'appuyant éventuellement sur un schéma légendé, en utilisant un vocabulaire précis, des notations claires, et une expression française correcte d'un point de vue orthographique et grammatical.

Questions fondamentales

L'épreuve de problème focalise plus sur la possibilité des candidats à mettre en place un raisonnement scientifique en s'aidant éventuellement des ressources mises à disposition sur différents thèmes. Mais de par la progressivité des questions présentes dans chaque partie du problème, il permet aussi d'évaluer chez les candidats leur niveau de maîtrise des savoirs et savoir-faire développés au moins jusqu'au niveau L3 sous formes de questions considérées comme fondamentales. Ces questions pouvaient être une restitution directe de règle ou de définition (sur l'électronégativité par exemple), leur application simple dans un cas donné (réalisation d'un diagramme d'OM de molécule diatomique) ou la réalisation d'un raisonnement suivi ou non d'un calcul réalisable à un niveau licence (calcul d'un pH, bilan thermodynamique d'une combustion).

On dénombre 17 questions fondamentales sur les 69 questions du sujet soit à peu près un quart. En termes de points, cela correspond à 22 % du total. Un tiers des candidats ont obtenu moins de 20 % des points des questions fondamentales alors que 17 % ont eu plus de la moitié des points à ces questions. Les questions fondamentales présentes en début du sujet ont plus été traitées et plus réussies.



Analyse qualitative des réponses aux questions

Cette section du rapport est consacrée à des commentaires plus particuliers sur le traitement des questions posées dans les différentes parties du problème.

Partie I. Cette partie porte sur la synthèse des « blocs » inorganiques et organiques qui constituent le MOF ainsi que la formation du réseau hybride.

Une première sous-partie aborde principalement le concept d'électronégativité développé au niveau L1-L2 ou équivalent, plus extrapolée à un niveau supérieur avec le modèle des charges partielles.

Les erreurs fréquemment rencontrées (et donc à éviter) sont : proposer une unité pour l'électronégativité ; écrire des équations de réaction sans préciser l'état physique des constituants ; assimiler le nombre d'atomes de carbone et le nombre de liaison C-C dans un alcane ; faire la confusion entre géométrie VSEPR et géométrie de la molécule ; poser des hypothèses de calcul de pH sans les vérifier par la suite ; oublier la charge globale d'un complexe dans la notation de celui-ci.

Par ailleurs, il faut faire attention à la différence de définitions entre affinité chimique et attachement électronique et à positionner correctement en énergie les OA de départ pour la formation d'un diagramme d'OM en considérant les électronégativités des atomes considérés.

La seconde sous-partie aborde la synthèse de l'acide téréphtalique. Cette sous-partie non calculatoire questionnait sur l'économie d'atome (dont la définition semble peu maîtrisée) et des aspects généraux de génie chimique et catalyse.

Les points de vigilance à retenir sont qu'un catalyseur joue sur la cinétique d'une réaction et non sur l'état de l'équilibre final et que le digramme d'OM du dioxygène est non corrélé. Les conditions de substitution électrophile aromatique sont globalement mal maîtrisées.

La dernière sous-partie aborde la formation du réseau hybride et sa composition analysée par thermogravimétrie. La capacité à connaître les produits d'une combustion en atmosphère oxydante (sous O₂) et à ajuster correctement les équations correspondant à ces réactions était acquise minoritairement parmi les candidats.

Partie II. Cette partie porte sur la caractérisation structurale de solide MOF en s'appuyant d'une part sur des connaissances de niveau L1-L2 ou équivalent et d'autre part sur une annexe résumant les principaux outils de la cristallographie descriptive. L'utilisation raisonnée de l'annexe permettait de répondre à une grande majorité de questions de la partie.

En dehors du caractère très technique de cette partie, les points de vigilances sont les suivants : la loi de Bragg doit être connue et tous les termes détaillés en s'appuyant sur un schéma permettant clairement de les définir (particulièrement pour « l'angle de diffraction ») ; les formules pour les calculs de masses volumiques sont connues mais de nombreuses erreurs de calculs ont conduit à des résultats faux.

Partie III. Cette dernière partie porte sur la mesure de la porosité des MOF et leur utilisation dans le stockage du CO₂.

La première sous-partie part du modèle de Langmuir développé en annexe pour établir le modèle BET qui envisage l'adsorption en multicouche d'un gaz sur une surface solide. Cette partie assez calculatoire demandait une rigueur quant à la réalisation des développements mathématiques. Ces questions ont été plutôt bien traitées par les candidats qui les ont abordées. Cependant la différence entre l'adsorption de molécules sur le solide ou sur une couche de gaz déjà condensée a posé un problème conceptuel à de nombreux candidats.

La seconde sous-partie sur l'insertion importante et sélective de CO₂ dans la porosité d'un MOF n'a que peu été traitée (moins de 50 % des candidats et la majorité de ceux-ci pour une question seulement) mais souvent avec réussite. Le seul point de vigilance sur cette partie est l'utilisation des bonnes unités dans l'équation des gaz parfaits.

D'un point de vue plus général, le jury attend encore plus de rigueur dans les développements mathématiques, de clarté dans les notations utilisées et de commentaires des résultats obtenus en regard des connaissances du candidat ou des données fournies par l'énoncé.

Pour conclure, le jury rappelle qu'il n'attend pas qu'une réponse soit donnée à une question avant d'avoir le droit de traiter la suivante : il est possible d'aller chercher des questions abordables dans tout le sujet. Pour autant, il est souhaitable que les réponses aux questions apparaissent à peu près dans l'ordre dans la copie quitte à laisser des pages blanches en cours d'épreuve.

