

Agrégation externe de physique-chimie, option chimie 2025 - Problème de chimie

Corrigé

proposé sur [Tout pour CPGérer](https://toutpourcpgerer.com) - corrigé par A. Cornet & L. Jauffret



Ce corrigé peut contenir des erreurs. Merci de les notifier à tout.pour.cpgerer@gmail.com.

A Fabrication d'un matériau quasi bidimensionnel

A.I Membrane de Nylon 6-10

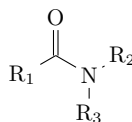
A.I.1 Présentation

Q.1. Proposer une explication de la nomenclature (« Nylon 6-10 ») introduite par la firme *Dupont-de-Nemours*.

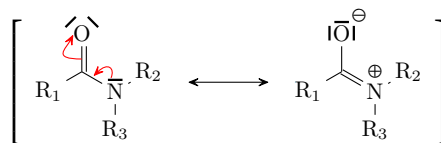
Solution : Le Nylon 6-10 signifie que le composé diaminé possède 6 atomes de carbone (hexane : 6) et le dichlorure d'acyle en possède 10 (décanedioyle : 10).

Q.2. Décrire le groupe fonctionnel amide notamment sa géométrie.

Solution : En notant R_1 , R_2 et R_3 des chaînes carbonées ou des hydrogènes, la fonction amide ressemble à



A cause de la mésomérie, la fonction amide est localement plane.



Rapport du jury

Une approche de type VSEPR, en ignorant le caractère mésomère du groupe amide, aboutissait à une structure incorrecte, où l'azote était représenté comme pyramidal. Il convient de rappeler que le groupe amide est plan, ce qui est un résultat expérimental avéré.

Q.3. Justifier l'emploi d'un chlorure d'acyle pour réaliser la synthèse du polymère.

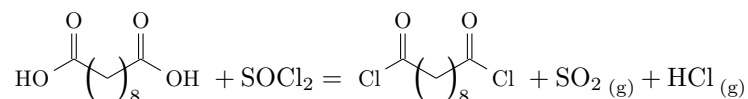
Solution : Pour former le polymère, il faut faire réagir une amine primaire (nucléophile) sur un dérivé d'acide (électrophile). Plusieurs raisons au choix du chlorure d'acyle (par rapport à un acide carboxylique) :

- Augmentation de l'électrophilie du carbone (= dérivé d'acide très réactif), donc cinétique plus rapide ;
- Dégagement du sous-produit $\text{HCl}_{(g)}$ déplaçant l'équilibre ;

— Empêche la réaction acide-base (salinification) s'opérant entre un acide carboxylique et une amine.

Q.4. Proposer un réactif permettant de passer de l'acide sébacique (acide décanedioïque) à son chlorure. *On tiendra compte de la facilité de traitement des sous-produits.*

Solution : On peut utiliser SOCl_2 selon l'équation suivante :



SO_2 et HCl sont des gaz donc facile à retirer du milieu réactionnel et à traiter.

De plus, SO_2 est un oxydant et peut être revalorisé comme tel (par exemple dans le procédé Claus), tandis que HCl est un acide fort une fois dissous dans une solution aqueuse et peut également facilement être revalorisé.

Rapport du jury

Un nombre préoccupant de candidats semble penser que l'acide chlorhydrique suffit à transformer un acide en chlorure d'acide. Cette confusion témoigne d'une méconnaissance générale de la chimie des dérivés d'acides, et notamment de la réactivité spécifique des chlorures d'acides, en particulier leur sensibilité à l'eau.

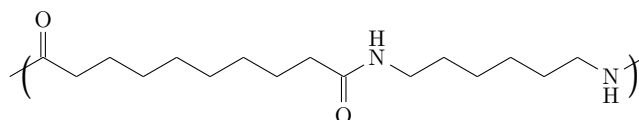
Q.5. Donner la nature de l'unité répétitive du polymère et en déduire sa masse molaire M .

Solution :

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : La différence entre unité de répétition et motif est floue. A voir ce que le jury a accepté.

L'unité de répétition est le polyamide suivant :

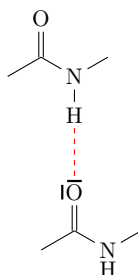


Sa masse molaire est

$$M = 16 \times M(\text{C}) + 2 \times M(\text{N}) + 2 \times M(\text{O}) + 30 \times M(\text{H}) = 282 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Q.6. Les unités répétitives peuvent s'associer entre elles par des liaisons faibles, soit au sein d'une même macromolécule soit entre deux macromolécules. Proposer un mode d'interaction.

Solution : Des liaisons hydrogènes peuvent s'établir, soit entre 2 macromolécules différentes, soit au sein de la même macromolécule, selon



Il y a également des liaisons de type Van der Waals, notamment entre les chaînes alkyles (interaction de type London)

Q.7. En vous appuyant sur la nature des macromolécules, expliquer pourquoi les Nylons peuvent se substituer à la laine ou la soie dans les applications textiles.

Solution : La laine et la soie sont composées de protéines, qui sont des polymères d'acide aminés, c'est à dire des polyamides, comme le Nylon 6-10.

En raison de leur structure chimique proche, la laine, la soie et le nylon partagent donc des propriétés physique similaire à l'échelle macroscopique. D'une part, elles sont solides à température ambiante grâce aux fortes liaisons intermoléculaires comme les liaisons H décrites à la question précédente. D'autre part, elles sont assez élastique grâce à la flexibilité à l'échelle moléculaire induite par les longues chaînes carbonées.

A.I.2 Cinétique de polymérisation interfaciale

Q.8. En déduire l'épaisseur de la membrane fraîche.

Solution : La membrane est un cylindre de diamètre d (celui du bécher) et d'épaisseur x .

$$V_{\text{membrane fraiche}} = \frac{\pi d^2}{4} x$$

Pour calculer V , on part de la masse de la membrane. Mais puisqu'il s'agit de la masse de la membrane après dessiccation, toute l'eau a été évaporée et on ne mesure alors que la masse du nylon restant. On a donc

$$1 - w = \frac{V_{\text{nylon}}}{V_{\text{membrane fraiche}}} = \frac{m_{\text{nylon}}}{V_{\text{membrane fraiche}} \times \rho}$$

Soit finalement :

$$x = \frac{4}{\pi d^2} \frac{m_{\text{nylon}}}{(1 - w)\rho} = 47 \text{ } \mu\text{m}$$

Rapport du jury

Le jury a été particulièrement surpris par la difficulté rencontrée par les candidats à résoudre une question pourtant classique de physico-chimie : le calcul de l'épaisseur d'une membrane humide.

Q.9. Pour une membrane d'épaisseur quelconque, donner la relation littérale qui associe x au nombre de mole d'unités répétitives n contenues dans cette membrane.

Solution : En remplaçant m_{nylon} par $n \times M$ dans l'expression de la question précédente, on obtient :

$$x = \frac{4}{\pi d^2} \frac{n \times M}{(1 - w)\rho} = \frac{n \times M}{\rho S(1 - w)}$$

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : En l'absence de précision, nous noterons S la surface afin de rester plus général et de simplifier les notations.

Q.10. En déduire la relation entre la vitesse de croissance de l'épaisseur de membrane et la cinétique de la réaction de polymérisation.

Solution : La vitesse de croissance de la membrane s'exprime : $v_{\text{membrane}} = \frac{dx}{dt}$

Et la vitesse de la réaction s'exprime : $v_{\text{réaction}} = \frac{dn}{dt}$

En dérivant l'expression de la question précédente par rapport au temps, on obtient alors

$$v_{\text{membrane}} = \frac{M}{\rho S(1-w)} v_{\text{réaction}}$$

Q.11. Représenter sur un graphe (x, C) les profils de concentration des réactifs. On précisera la valeur de la concentration en diamine à l'interface sachant que la réaction est limitée par la diffusion.

Solution : D'après les informations de l'énoncé, on en déduit aisément que :

Zone de l'espace	$x < 0$	$x = 0$	$0 < x < x(t)$	$x \geq x(t)$
[C]	C_C	0	0	0
[A]	0	0	ci-dessous	C_A

- A $x = 0$, comme la réaction est totale, alors les deux concentrations sont nulles.
- Pour $0 < x < x(t)$, appliquons l'équation de la diffusion à A :

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} = D\Delta[A]$$

avec D le coefficient de diffusion de A, et Δ le laplacien en coordonnées cartésiennes.

Or, le régime stationnaire s'installe rapidement, donc on peut considérer que $\frac{\partial[A]}{\partial t} = 0$, d'où

$$\Delta[A] = 0 \Rightarrow \frac{d^2[A]}{dx^2} = 0 \Rightarrow [A](x) = \lambda \times x + \beta \Rightarrow \text{profil linéaire}$$

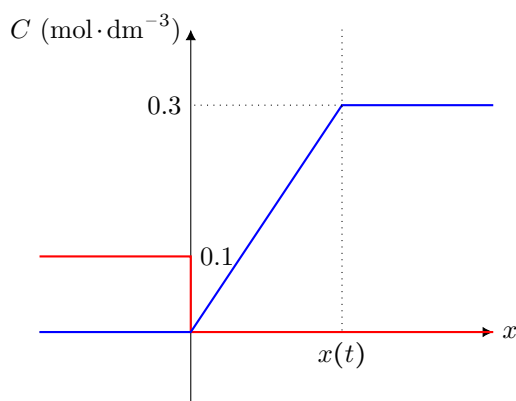


FIGURE 1 – Concentrations en chlorure de sébacoyl (C) et en 1,6-diaminohexane (A) en fonction de la distance à l'interface

Q.12. En s'appuyant sur la loi de Fick, montrer que le flux de diamine J atteignant l'interface membrane-phase organique est :

$$J = -D \frac{C_A}{x} \quad (1)$$

Solution : D'après la loi de Fick, on a

$$\vec{J} = -D \overrightarrow{\text{grad}} C = -D \frac{dC}{dx} \vec{e}_x$$

Dans la membrane,

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C_{A0} - C(x=0)}{x-0} = \frac{C_A}{x}$$

car le profil de concentration y est linéaire selon la question précédente.

D'où, en projetant sur $\vec{e}_x$

$$\vec{J} \cdot \vec{e}_x = J = -D \frac{C_A}{x}$$

Q.13. Toute la diamine arrivant à l'interface étant convertie en polymère, en déduire une relation entre la valeur absolue du flux arrivant et la vitesse de croissance de la membrane trouvée question 10.

Solution : La diamine ne s'accumule pas à l'interface. Donc, si on fait un bilan en quantité de matière de diamine à la membrane pendant dt , on obtient

$$dn_{A,\text{incident}} = dn_{A,\text{réagissant}} \Rightarrow |J|Sdt = v_{\text{réaction}}dt$$

Enfin, selon la question 10,

$$v_{\text{réaction}} = v_{\text{membrane}} \frac{\rho S(1-w)}{M}$$

Soit finalement

$$|J| = \frac{\rho(1-w)}{M} v_{\text{membrane}}$$

Q.14. Montrer que la solution à l'équation différentielle précédemment établie, explicitée ci-dessous, n'est pas compatible avec l'observation expérimentale faite sur la croissance de la membrane :

$$x = \sqrt{\frac{2MC_AD}{(1-w)\rho}} t \quad (2)$$

Solution :

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : Il n'est pas très clair ici de savoir s'il était attendu par les correcteurs que le candidat exprime explicitement l'équation différentielle en x .

Dans tous les cas, le faire nous permet de vérifier a posteriori qu'il n'y a pas d'erreur sur les questions précédentes (à cause des questions en cascade). La forme de la solution proposée par l'énoncé est vraiment cohérente avec l'équation trouvée (sans même avoir à vérifier en injectant la solution dans l'équation) ce qui confirme tous les résultats précédents. Si l'information comme quoi la membrane est sèche a été raté au début de la question 8, c'est à ce moment qu'on peut se rendre compte de l'erreur commise et rétro-pédaler pour tout corriger.

— Vérifions que l'équation précédente est une équation différentielle :

$$D \frac{C_A}{x} = \frac{\rho(1-w)}{M} \frac{dx}{dt} \Leftrightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{MDC_A}{\rho(1-w)} \frac{1}{x}$$

C'est bien une équation différentielle.

— *Vérification de la cohérence de la solution :*

Cette solution n'est malheureusement pas cohérente physiquement car, selon ce modèle, x diverge avec le temps, alors qu'il est précisé qu'en réalité un régime stationnaire s'installe.

Il faut donc affiner le modèle.

Q.15. Montrer que la concentration surfactive moyenne de l'eau dans la membrane est (en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-2}$) :

$$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{w\rho}{18}x$$

Solution : Dans la membrane de volume $V = Sx$, la fraction volumique de l'eau est w , donc

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = wSx \Rightarrow m_{\text{H}_2\text{O}} = \rho wSx$$

De plus,

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\rho wSx}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Enfin,

$$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{S} = \frac{w\rho}{M_{\text{H}_2\text{O}}}x = \frac{w\rho}{18}x$$

car $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : L'énoncé nous demande de faire du semi numérique, ce qui est peu élégant et peut créer des accidents.

Q.16. La concentration surfactive Γ_c en chlorure d'acyle est constante (*début de la polymérisation donc large excès de réactifs et diffusion rapide à l'interface*). En déduire la vitesse du processus d'hydrolyse à l'interface. On supposera les ordres partiels égaux à 1 ; on notera k la constante de vitesse apparente d'hydrolyse.

Solution : On a donc

$$v_{\text{hydrolyse}} = k_1 \Gamma_c \Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$$

car les ordres partiels en C et en eau sont égaux à 1.

Enfin, la concentration surfactive Γ_c est constante, donc on peut écrire

$$v_{\text{hydrolyse}} = k \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{avec } k = k_1 \Gamma_c$$

Remarque

Ici l'équation de la réaction d'hydrolyse est $c + 2\text{H}_2\text{O} = \text{produit} + 2\text{HCl}$ car C est un dichlorure d'acyle

Q.17. En appliquant la conservation de la matière à la diamine, montrer que la vitesse de croissance dx/dt peut s'exprimer selon :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{a}{x} - bx$$

avec a et b des constantes à préciser.

Solution : Comme nous l'indique l'énoncé, on effectue un bilan de quantité de matière en diamine pendant dt . Il faut effectuer ce bilan à l'interface, puisqu'on va chercher à faire apparaître la vitesse de croissance de la membrane.

Puisqu'il n'y a pas d'accumulation de diamine à l'interface, on a :

$$dn_{A,\text{arrivant}} = dn_{A,\text{polymérisation}} + dn_{A,\text{hydrolyse}}$$

On exprime chaque terme :

— Flux arrivant : d'après la question 13

$$dn_{A,\text{arrivant}} = dn_{A,\text{flux}} = |J|Sdt = \frac{DC_A S}{x} dt$$

— Consommé par la polymérisation : d'après la question 10

$$dn_{A,\text{polymérisation}} = v_{\text{réaction}} dt = \frac{\rho S(1-w)}{M} v_{\text{membrane}} dt = \frac{\rho S(1-w)}{M} \frac{dx}{dt} dt$$

— Consommés par l'hydrolyse : d'après les questions 15 et 16

$$dn_{A,\text{hydrolyse}} = v_{\text{hydrolyse}} dt = \frac{k w \rho}{M_{\text{H}_2\text{O}}} x dt$$

D'où, en simplifiant par dt , et en isolant $\frac{dx}{dt}$:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{MDC_A}{\rho(1-w)} \times \frac{1}{x} - \frac{k w M}{M_{\text{H}_2\text{O}} S(1-w)} x$$

On identifie alors

$$a = \frac{MDC_A}{\rho(1-w)} \quad \text{et} \quad b = \frac{k w M}{M_{\text{H}_2\text{O}} S(1-w)}$$

Q.18. Montrer que la solution suivante convient (un changement de variable du type $Y = x^2$ peut être utile) :

$$x(t) = \sqrt{\frac{a}{b}(1 - e^{-2bt})}$$

Solution : En suivant le changement de variable suggéré par l'énoncé, on pose alors :

$$Y = x^2 \Rightarrow x = \sqrt{Y}$$

Dans l'équation différentielle :

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{a}{x} - bx \\ \Rightarrow \frac{d\sqrt{Y}}{dt} &= \frac{1}{2\sqrt{Y}} \frac{dY}{dt} = \frac{a}{\sqrt{Y}} - b\sqrt{Y} \\ &\Rightarrow \frac{dY}{dt} = 2a - 2bY && \text{multiplication par } 2\sqrt{Y} \\ &\Rightarrow \frac{dY}{dt} + 2bY = 2a \end{aligned}$$

On reconnaît une équation différentielle de degré 1 à coefficient constant. On la résout alors comme habituellement, en sommant la solution particulière et la solution homogène :

$$Y(t) = \frac{a}{b} + C e^{-2bt}$$

Pour déterminer C la constante d'intégration, on utilise la condition initiale. Dans ce cas, on a $x(t=0) = 0$ (la membrane ne s'est pas encore formée) donc $Y(t=0) = 0$. Alors,

$$Y(t=0) = 0 = \frac{a}{b} + C \Rightarrow C = -\frac{a}{b}$$

Finalement :

$$Y(t) = \frac{a}{b} (1 - e^{-2bt}) \Rightarrow x(t) = \sqrt{\frac{a}{b} (1 - e^{-2bt})}$$

Rapport du jury

Certains candidats ont décelé une erreur dans la formule de la question 18, soit vérifiant sa cohérence avec l'équation différentielle proposée plus tôt, soit en résolvant directement ladite équation. L'erreur portait sur l'absence d'un facteur 2 dans l'argument de l'exponentielle, un facteur pourtant présent dans la solution d'essai proposée à la question 14.

Q.19. En déduire l'épaisseur finale de la membrane notée x_m .

Solution : Il suffit de faire tendre l'expression de la question précédente vers sa limite :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = x_m = \sqrt{\frac{a}{b}}$$

Soit en remplaçant par les valeurs de a et de b :

$$x_m = \sqrt{\frac{DC_A M_{H_2O} S}{\rho w k}}$$

Q.20. Discuter les hypothèses en s'appuyant sur la figure 3. On remarquera que l'épaisseur x a été normalisée (x/x_m).

Solution : Ce qui est cohérent :

- L'allure de la courbe $x'(t)$ prédite par le modèle est retrouvée expérimentalement.
- x' tend bien vers 1 (càd x tend vers x_m).
- b , temps caractéristique de convergence, ne change pas d'une expérience à l'autre, donc b est indépendant de C_A , ce qui est cohérent avec l'expression de b trouvée.

Ce qui n'est pas cohérent :

- Pour $t < 500$ s, le modèle n'explique pas bien les points expérimentaux (les résidus ne sont pas aléatoires notamment). Cela vient peut être de l'hypothèse de stationnarité du gradient.

Q.21. Proposer une explication au phénomène observé.

Solution : Il s'agit du phénomène d'osmose.

- Dans l'eau salée (zones oranges), la membrane diminue de diamètre car elle perd de l'eau qui s'échappe pour solvater le sel de la phase aqueuse salée. On a bien une diminution de d (perte d'eau donc perte de matière) et qui devient donc inférieure à d^* (diamètre initiale). La condition $d - d^* < 0$ implique $\Delta = |d - d^*| > 0$, ce qui est observé.
- Dans l'eau distillée (zones bleues), la membrane revient à son état initial car l'eau revient dans la membrane pour dissoudre la diamine (l'état initial correspondant à la membrane à l'équilibre, immergée dans l'eau distillée). On retrouve bien que d reconverge vers d^* .

Rapport du jury

Le jury a regretté que le phénomène d'osmose n'ait pratiquement jamais été identifié.

A.II Polymères à microporosité intrinsèque

A.II.1 Présentation

 α) Analyse du spectre RMN ^1H

Q.22. Tous les signaux sont élargis. Justifier succinctement ce fait.

Solution : Comme c'est un polymère, tous les H qui devraient être équivalents n'ont pas exactement le même environnement chimique, donc pas exactement le même déplacement chimique. D'où l'élargissement des pics.

Q.23. Attribuer les hydrogènes du motif au spectre RMN ^1H observé.

Solution : Une attribution classique en RMN. La rédaction sous forme de tableau, et l'écriture de la molécule pour numéroter les différents H sont obligatoires.

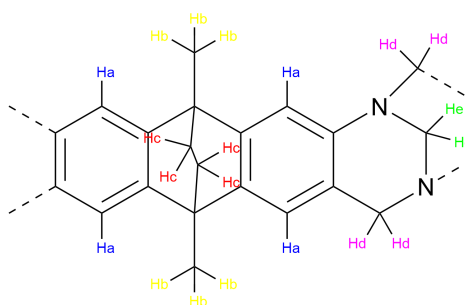


FIGURE 2 – Nomenclature des hydrogènes

Numéro	Attribution	Justification
1	b	Déplacement chimique de protons aromatiques
2	e	2H, singulet, déplacement élevé car à côté de deux azotes
3	d	4H, singulet, déplacement élevé car à côté d'un azote
4	b	Seul groupe de 6H équivalent
5	c	4H, déplacement chimique typique de chaînes alkyles

 β) Analyse par perméation de gel et par analyse thermogravimétrique

Q.24. Calculer la masse molaire de l'unité répétitive.

Solution :

$$M_{\text{unité}} = 21 \times M(\text{C}) + 2 \times M(\text{N}) + 20 \times M(\text{H}) = 300 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Q.25. En déduire le degré de polymérisation moyen du polymère.

Solution : Par définition du degré de polymérisation moyen,

$$DP_n = \frac{M_n}{M_{\text{unité}}} = \frac{40700}{300} = 136$$

Remarque

Il ne faut pas mélanger M_n et M_w dans la définition de DP_n .
On attend ici un nombre entier.

Q.26. Donner le nom de la réaction péri-cyclique que peut subir l'unité répétitive au cours du chauffage lors de l'analyse thermogravimétrique. Justifier votre réponse en commentant les conditions de la réaction.

Solution : Une réaction de rétro-Diels-Alder peut se produire lors du chauffage de l'analyse thermogravimétrique. Son équation sera détaillée à la question suivante.

- C'est une réaction endothermique, qui est donc favorisée lors du chauffage.
- De plus, c'est une réaction péri-cyclique qui met en jeu $4n + 2$ électrons (avec ici $n = 1$), selon les règles de Woodward-Hoffmann, elle est donc permise par voie thermique comme ici.

Rapport du jury

La réaction de thermolyse lors de l'analyse thermogravimétrique du polymère a très rarement été identifiée comme une rétro-Diels-Alder (avec départ d'éthylène).

Q.27. Justifier la perte de masse observée en supposant la transformation chimique totale sur l'ensemble des macromolécules.

Solution : L'équation de la réaction de rétro Diels Alder sur un motif :

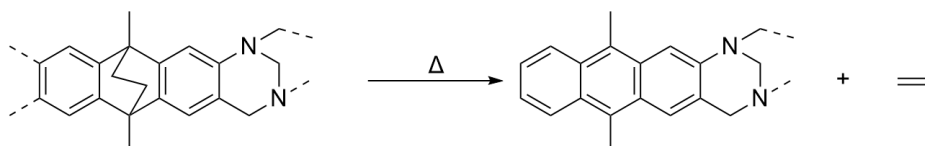


FIGURE 3 – Équation de la réaction de rétro-Diels-Alder

On forme donc de l'éthène de masse molaire $M_{\text{éthène}} = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Cela conduit à une perte de masse de

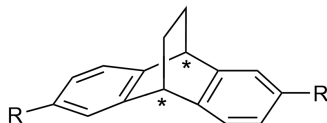
$$\frac{M_{\text{éthène}}}{M_{\text{unité}}} = \frac{28}{300} = 9,3 \%$$

Ce qui est cohérent avec les 10 % de perte de masse annoncés par l'énoncé.

A.II.2 Justification de la « microporosité », analyse géométrique

Q.28. Représenter en perspective cavalière le motif EA « 9,10-éthanoanthracène » en respectant la position des deux substituants R et en précisant les centres stéréogènes si nécessaire.

Solution : Le motif EA en perspective cavalière est le suivant :



Il y a deux centres stéréogènes indiqués par * qui sont des carbones asymétriques.

Q.29. Après avoir représenté son image dans un miroir, indiquer le nombre de stéréo-isomères possibles du motif T « base de Tröger ».

Solution : Une question qui ne pose pas vraiment de problème intellectuellement (il suffit de dessiner ...) mais qui en pose un gros pratiquement : la perspective est très dure à représenter. Le plus pratique est de recopier la base de Tröger de l'énoncé, et puis de tracer pas à pas son image par un miroir plan. Par exemple comme fait ci bas :

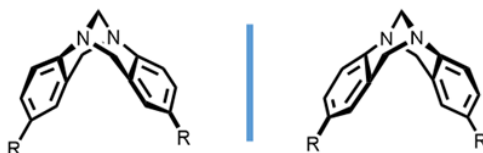


FIGURE 4 – Image par un miroir plan de la base de Tröger

Pour celles et ceux qui ont du mal à visualiser ces 2 stéréoisomères, en représentation de Cram cela donne :

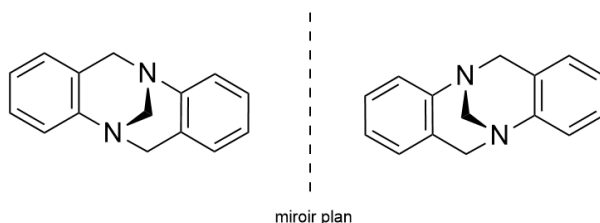


FIGURE 5 – Image par un miroir plan de la base de Tröger, en représentation de Cram

Ici les différents stéréoisomères proviennent des azotes asymétriques. C'est rare d'observer des azotes asymétriques, car d'habitude leur configuration absolue n'est pas fixée à cause de l'effet parapluie. Cependant dans ce cas, cet effet n'est pas observé car le cycle bloque leur configuration.

On a donc a priori $2^2 = 4$ stéréoisomères. Sauf qu'ici le pont entre les azotes fixe leur configuration relative, donc on a finalement 2 stéréoisomères différents, que l'on a ici représenté.

Remarque

A priori répondre ici "Il y a deux stéréoisomères" est suffisant pour obtenir les points à la question. La justification donnée dans cette correction est trop complète. C'est notamment une partie de la réponse à la question suivante. Cette rédaction trop peu concise a ici pour but de clarifier totalement la chimie pas forcément évidente se cachant derrière cette question pour les lecteurs.

Q.30. Montrer que ce motif est chiral, indiquer s'il y a des centres stéréogènes, et proposer une nomenclature du descripteur stéréochimique.

Solution : Ce motif est chiral car il est non superposable à son image dans un miroir plan (se référer à la question précédente pour le voir).

Il y a 2 centres stéréogènes qui sont les 2 azotes asymétriques (leur configuration absolue est fixée à cause de la tension du cycle). De plus à cause de la géométrie de la molécule (le pont carboné liant les deux azotes), leurs configurations absolues sont liées et identiques. Il y a donc en tout 2 stéréoisomères qui sont en fait des énantiomères. (représentés à la question précédente).

On peut par exemple les nommer (R) (quand les 2 azotes sont en configuration (R)) et (S).

Q.31. Sachant qu'aucun contrôle stéréochimique n'est exercé durant la polymérisation, conclure quant à la géométrie d'une macromolécule quelconque du polymère.

Solution : Puisqu'il n'y a aucun contrôle stéréochimique, EA et la base de Tröger se combine dans n'importe quel sens. Leur assemblage forme des hélices tournant soit vers la droite, soit vers la gauche (par analogie avec les hélices α des protéines). Chaque macromolécule est donc constituée successivement de petites hélices tournant vers la droite et vers la gauche.

A la jonction entre chaque hélice, il y a des entrées pour les pores dans lesquels des molécules peuvent se loger. Les pores sont situés dans les hélices.

Remarque

Une représentation est proposée dans l'article cité dans cette partie (référence 2).

A.II.3 Étape de polymérisation

Q.32. Identifier sur une figure les atomes de carbones dans le motif T « base de Tröger » qui ne proviennent pas de la « diamine 1 ».

Solution : Les carbones ne provenant pas de la diamine sont entourés en rouge.

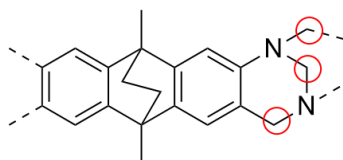
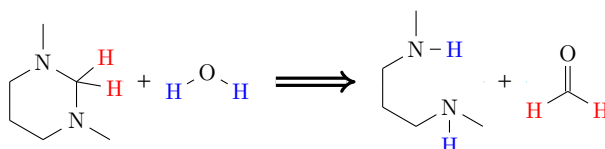


FIGURE 6 – Carbone ne provenant pas de la diamine dans le motif T

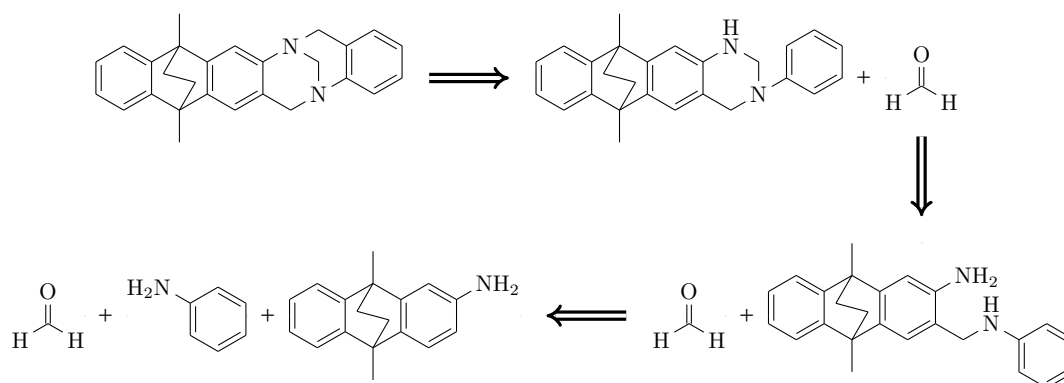
On les repère car les carbones de la diamine appartiennent soit aux cycles aromatiques soit au cycle ponté central.

Q.33. Montrer, en mettant en œuvre des disconnections rétrosynthétiques, que l'ensemble de ces atomes de carbone supplémentaires peut provenir du méthanal (H_2CO).

Solution : Le principe de la disconnection rétrosynthétique des atomes ne provenant pas de la diamine 1 est le suivant :



Ainsi, le schéma rétrosynthétique est le suivant :



Q.34. Justifier en quoi le diméthoxyméthane en présence d'acide trifluoroéthanoïque est un équivalent synthétique du méthanal.

Solution : Le diméthoxyméthane est un acétal qui provient de la réaction du méthanal avec deux équivalents de méthanol. Puisque la réaction d'acétalisation est renversable, et que cette réaction est très rapide en milieu acide, le diméthoxyméthane en présence d'acide trifluoroéthanoïque est bien un équivalent synthétique du méthanal.

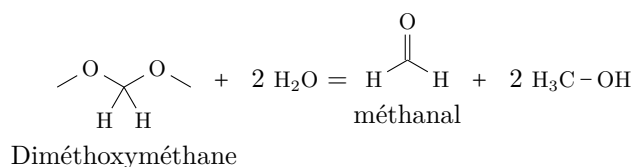


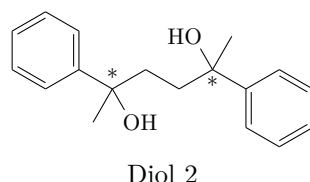
FIGURE 7 – Équation-bilan de l'hydrolyse acide du diméthoxyméthane

A.II.4 Synthèse de la diamine 1

Q.35. Déterminer le nombre de stéréo-isomères du diol 2 attendus dans l'étape (i).

Solution : La synthèse est effectuée à partir de composés achiraux, on obtient donc tous les stéréoisomères possibles en proportions égales. Il y a deux carbones asymétriques dans le diol 2, on s'attend donc à priori à 4 stéréoisomères différents. Cependant, les deux carbones asymétriques possèdent les 4 mêmes substituants (cela revient à dire que la molécule possède un élément de symétrie), il y a donc un composé méso.

On obtient donc seulement 3 stéréoisomères, le R_1R_2 , son énantiomère S_1S_2 et le composé méso $R_1S_2 = S_1R_2 = RS$



Diol 2

Q.36. Donner le mécanisme de la réaction (ii).

Solution :

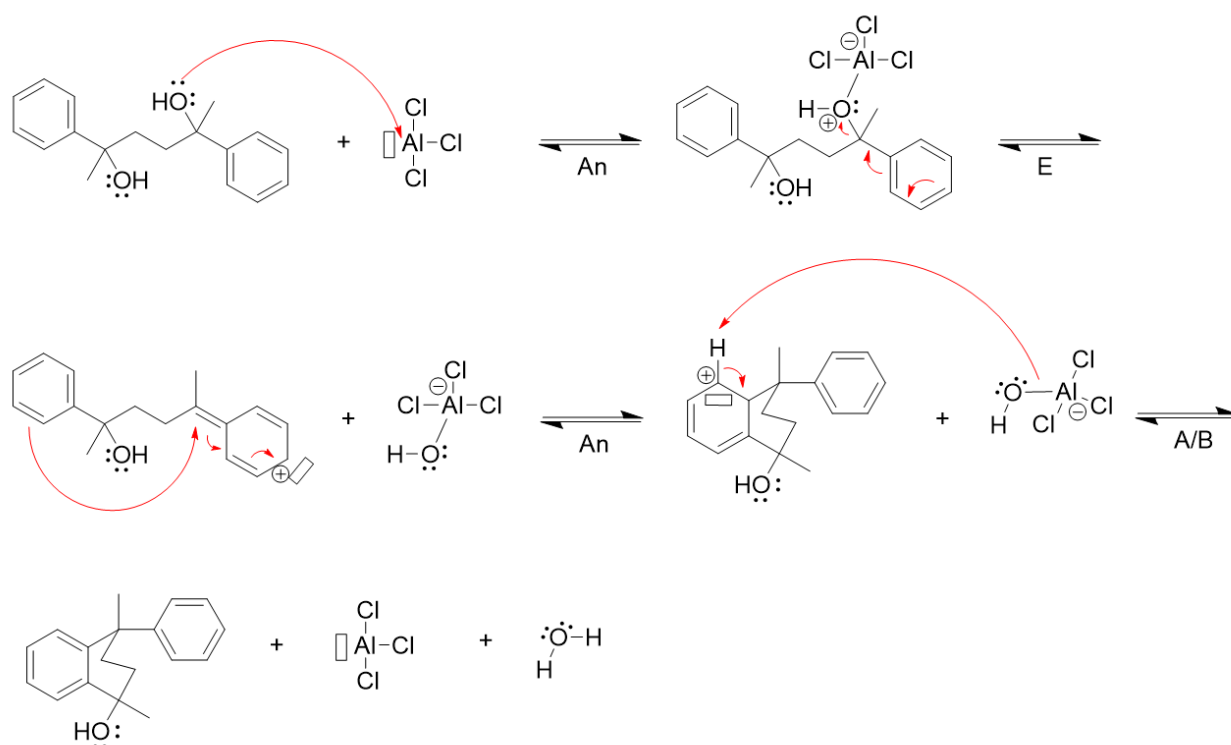


FIGURE 8 – Mécanisme de la formation de 3

Et on recommence la même chose une fois supplémentaire pour obtenir 3.

On a passage par un mécanisme S_N1 (donc on réalise une élimination suivie d'une addition nucléophile) et non S_N2 car le carbone électrophile est secondaire et stabilisé par effet mésomère donneur du cycle aromatique.

Remarque

Il y a des chances que l'eau produit et le trichlorure d'aluminium réagisse l'un avec l'autre.

Rapport du jury

Si l'écriture de la réaction acide base de Lewis entre $AlCl_3$ et un alcool est, en moyenne, correctement réalisée, on constate, en revanche, que la possibilité d'aboutir à un carbocation tertiaire et benzylique transitoire est très/trop rarement envisagée, les candidats privilégiant des mécanismes sans intermédiaires réactionnels.

De façon générale, les candidats ne justifient pas assez leurs choix mécanistiques (y compris lors de la rétro-synthèse de la base de Tröger), et les noms des mécanismes (S_N1 , S_N2 , S_EAr , etc.) sont rarement mentionnés.

Q.37. Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation du sous-produit de la réaction (ii).

Solution :

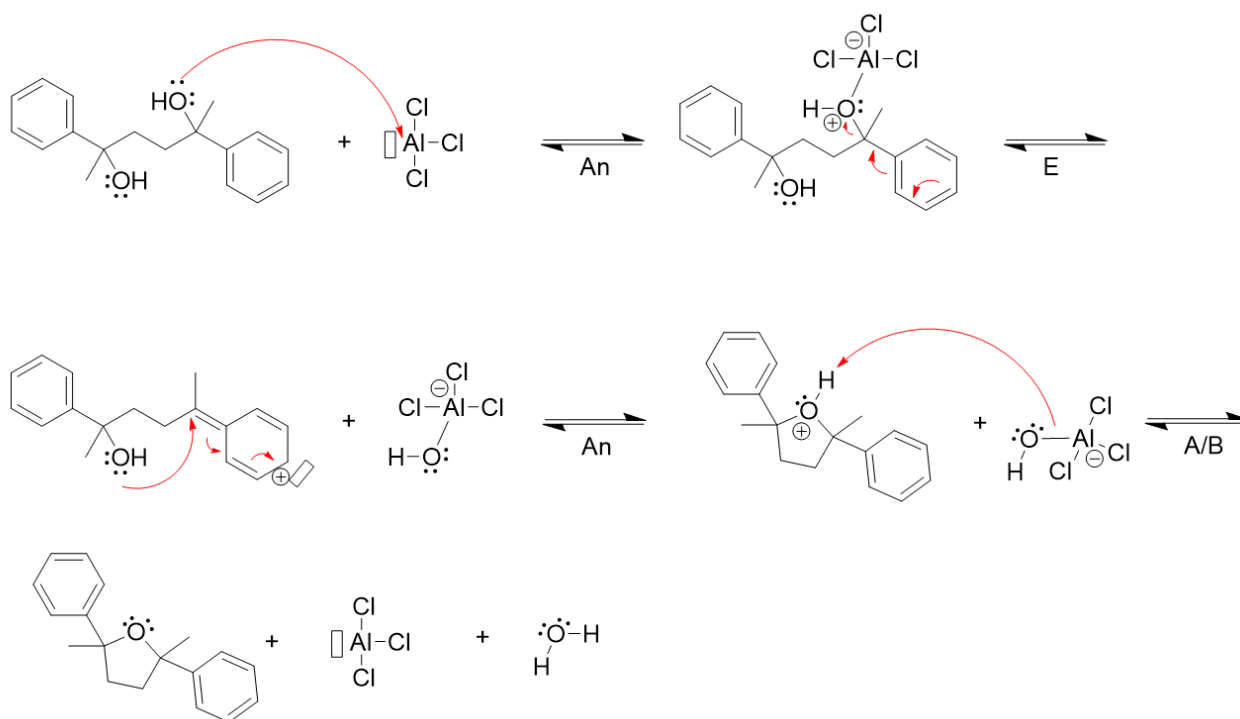


FIGURE 9 – Mécanisme de la formation du sous-produit

Le début est identique à celui de la question précédente, mais on change de nucléophile. Les commentaires concernant le passage par le mécanisme S_N1 et l'avenir du trichlorure d'aluminium et de l'eau sont les mêmes qu'à la question précédente.

Q.38. Donner la formule du réactif résultant de la réaction entre le nitrate de potassium et l'anhydride trifluoroéthanoïque, réaction (iii).

Solution : On fait une nitration donc on obtient l'ion NO_2^+ .

Q.39. Justifier l'emploi du solvant polaire acétonitrile pour la réaction (iii).

Solution : C'est une réaction de substitution électrophile aromatique. On a donc passage par des intermédiaires réactionnels chargés et ioniques, notamment NO_2^+ , mais aussi l'intermédiaire de Wheland qui est également très haut en énergie.

Pour que cette réaction soit réalisable, il faut donc stabiliser au mieux ces différents intermédiaires réactionnels, en utilisant un solvant très polaire pour renforcer les interactions ions-dipôles. L'acétonitrile est donc tout à fait adapté, car c'est un solvant fortement polaire ($\mu = 3,9D$). De plus il est aprotique donc évite les réactions acides/bases.

Remarque

En tout rigueur il faut que le solvant stabilise plus les intermédiaires réactionnels que les réactifs, ce qui est le cas ici car les réactifs ne sont pas chargés.

Q.40. Les deux noyaux aromatiques de la molécule 3 étant indépendants, justifier que le composé dinitro 4 formé est un mélange de deux régioisomères.

Solution : Voici les positions où on peut placer le groupe nitro sur 3 :

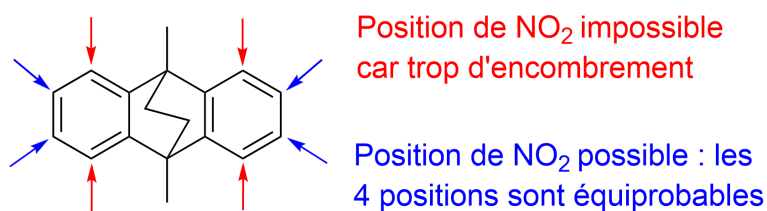


FIGURE 10 – Positions possibles pour NO₂

Les cycles étant indépendant, on a autant de chance de former les 2 régioisomères suivant :

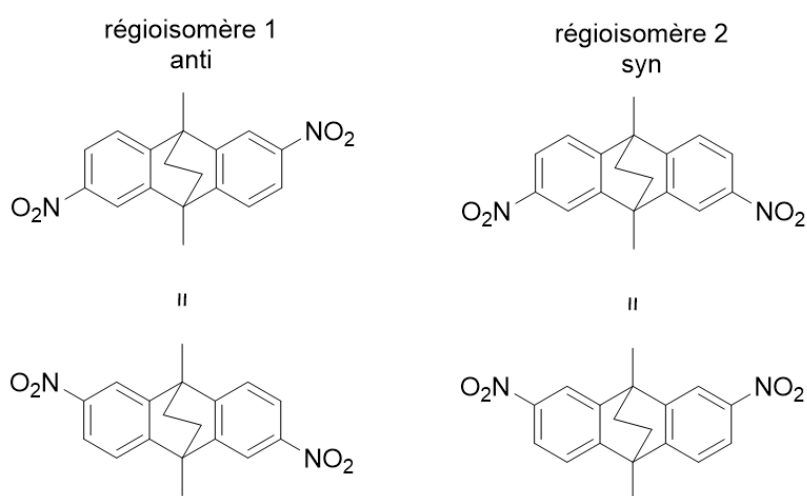


FIGURE 11 – Différents régioisomères possibles

Q.41. Indiquer le(s) réactif(s) qui pourrai(en)t remplacer l'« hydrate d'hydrazine sur nickel de Raney ».

Solution : On peut utiliser le Pd/C avec H₂ dans le méthanol (solvant).

B Résine échangeuse d'ions, potentiel de Dannan, rejet d'une espèce ionique

B.I Potentiel de Dannan

Q.42. Proposer un état d'ionisation du polymère sur la fenêtre de pH 0-14 dans l'eau.

Solution : Le groupement SO₃H est un groupement donnant classiquement des acides forts dans l'eau, par exemple l'APTS H₃C–C₆H₄–SO₃H.

Ainsi, dans toute la gamme de pH 0-14, tous les groupements SO₃H seront sous la forme SO₃[–].

Rapport du jury

Alors que nombre d'étudiants de niveau L2 peuvent invoquer l'emploi de l'acide para-toluènesulfonique comme catalyseur acide même en solvant organique, le jury a été surpris de voir que très peu de candidats savaient que les acides

sulfoniques sont des acides forts.

Q.43. Calculer la concentration en sulfonate dans la résine sèche.

Solution : Notons p la masse de matière sèche par mole de fonction acide sulfonique SO_3H . Par définition :

$$p = \frac{m_{\text{membrane sèche}}}{n_{\text{SO}_3\text{H}}}$$

Ainsi :

$$C_{\text{SO}_3\text{H}} = \frac{n_{\text{SO}_3\text{H}}}{V} = \frac{m_{\text{membrane sèche}}}{pV} = \frac{\rho_{\text{membrane sèche}}}{p} = \frac{d\rho_{\text{eau}}}{p}$$

$$\text{A.N. : } C_{\text{SO}_3\text{H}} = \frac{1.98 \times 1000}{1100} = 1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Q.44. Calculer la concentration en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ notée C^Σ en SO_3H présente dans la quantité d'eau de la membrane.

Solution : Notons α la capacité d'absorption en eau de la membrane ($\alpha = 16.5 \%$, d'après les données).

Par définition, $\alpha = \frac{m_{\text{eau (absorbée)}}}{m_{\text{membrane sèche}}}$.

On cherche

$$C^\Sigma = \frac{n_{\text{SO}_3\text{H}}}{V_{\text{eau}}} = \frac{n_{\text{SO}_3\text{H}}}{\frac{m_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}}} = \frac{\rho_{\text{eau}} n_{\text{SO}_3\text{H}}}{\alpha m_{\text{membrane sèche}}} = \frac{\rho_{\text{eau}}}{\alpha p}$$

$$\text{A.N. : } C^\Sigma = \frac{1000}{0.165 \times 1100} = 5.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Rapport du jury

Le calcul de la concentration apparente en « groupes sulfonate » dans le Nafion réhydraté, très élevée, a aussi été délicat pour certains.

Q.45. Les potentiels de Galvani ψ_k sont-ils mesurables ?

Solution : Non, car on ne peut mesurer uniquement des différences de potentiel.

Q.46. En considérant l'égalité des potentiels électrochimiques, calculer la différence de potentiel, dit « potentiel de Danna », $\Delta\psi = \psi_m - \psi_{\text{sol}}$, qui s'établit à l'interface solution-membrane en fonction des concentrations en chlorure $[\text{Cl}^-]_{\text{sol}}$, $[\text{Cl}^-]_m$ ou en sodium $[\text{Na}^+]_{\text{sol}}$, $[\text{Na}^+]_m$.

Solution : Écrivons l'égalité des potentiels chimiques pour l'ion chlorure entre la solution et la membrane.

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{\text{Cl},m} &= \tilde{\mu}_{\text{Cl},\text{sol}} \\ \Leftrightarrow \mu_{\text{Cl},m}(T, P^\circ) - \mathcal{F}\psi_m &= \mu_{\text{Cl},\text{sol}}(T, P^\circ) - \mathcal{F}\psi_{\text{sol}} && \text{par la formule donnée} \\ \Leftrightarrow \psi_m - \psi_{\text{sol}} &= \frac{1}{\mathcal{F}} (\mu_{\text{Cl},m}(T, P^\circ) - \mu_{\text{Cl},\text{sol}}(T, P^\circ)) \end{aligned}$$

Or, dans l'état de référence infiniment dilué, l'expression du potentiel chimique est la suivante :

$$\mu_{\text{Cl}}(T, P) = \mu_{\text{Cl}}^{\circ\infty}(T) + RT \ln \left(\frac{[\text{Cl}^-]}{c^\circ} \right)$$

Remarque

Le terme $V_m \int dP$ a été consciemment omis car il y a la même pression.

Ainsi :

$$\Delta\psi = \frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} \log \left(\frac{[\text{Cl}^-]_m}{[\text{Cl}^-]_{sol}} \right)$$

Pour les ions sodium (c'est la même méthode mais en prenant $z_i = +1$) :

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{Na,m} &= \tilde{\mu}_{Na,sol} \\ \Leftrightarrow \mu_{Na}^{\circ,\infty} + RT \ln(10) \log([\text{Na}^+]_m) + \mathcal{F}\psi_m &= \mu_{Na}^{\circ,\infty} + RT \ln(10) \log([\text{Na}^+]_{sol}) + \mathcal{F}\psi_{sol} \\ \Leftrightarrow \Delta\psi &= \psi_m - \psi_{sol} = \frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} \log \left(\frac{[\text{Na}^+]_{sol}}{[\text{Na}^+]_m} \right) \end{aligned}$$

Q.47. Montrer que :

$$[\text{Na}^+]_{sol} [\text{Cl}^-]_{sol} = [\text{Na}^+]_m [\text{Cl}^-]_m$$

Solution : Par unicité de $\Delta\psi$, on obtient :

$$\frac{[\text{Cl}^-]_m}{[\text{Cl}^-]_{sol}} = \frac{[\text{Na}^+]_{sol}}{[\text{Na}^+]_m} \Rightarrow [\text{Na}^+]_{sol} [\text{Cl}^-]_{sol} = [\text{Na}^+]_m [\text{Cl}^-]_m$$

B.II Rejet d'une espèce ionique, permsélectivité

Q.48. Exprimer l'électroneutralité dans la solution et dans la membrane sulfonée.

Solution :

Remarque

Pour rappel, l'électroneutralité s'exprime $\sum_{\text{cations}} q_i C_i = \sum_{\text{anions}} |q_i| C_i$, avec q_i la charge de l'ion, et C_i sa concentration.

— Dans la solution :

$$[\text{Na}^+]_{sol} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{sol} = [\text{Cl}^-]_{sol} + [\text{HO}^-]_{sol} \Rightarrow [\text{Na}^+]_{sol} \simeq [\text{Cl}^-]_{sol}$$

car à pH 7, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{sol} = [\text{HO}^-]_{sol} = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

— Dans la membrane :

$$[\text{Na}^+]_m = [\text{Cl}^-]_m + [\text{SO}_3^-]_m = [\text{Cl}^-]_m + C^\Sigma$$

Q.49. En introduisant la contrainte de l'équilibre à l'interface de la question 47 et résolvant l'équation du second degré qui en résulte, montrer que la concentration en chlorure dans la membrane $[\text{Cl}^-]_m$ a pour expression :

$$[\text{Cl}^-]_m = \frac{-C^\Sigma + \sqrt{(C^\Sigma)^2 + 4([\text{Cl}^-]_{sol})^2}}{2}$$

Solution : En utilisant les deux questions précédentes, on obtient :

$$[\text{Na}^+]_{\text{sol}}[\text{Cl}^-]_{\text{sol}} = [\text{Na}^+]_m[\text{Cl}^-]_m \quad \text{Q47}$$

$$\Rightarrow [\text{Cl}^-]_{\text{sol}}[\text{Cl}^-]_{\text{sol}} = ([\text{Cl}^-]_m + C^\Sigma)[\text{Cl}^-]_m \quad \text{Q48}$$

$$\Rightarrow [\text{Cl}^-]_m^2 + C^\Sigma[\text{Cl}^-]_m - [\text{Cl}^-]_{\text{sol}}^2 = 0$$

On a un polynôme de degré 2. $\Delta = (C^\Sigma)^2 + 4[\text{Cl}^-]_{\text{sol}}^2 > 0$.

Ainsi : $[\text{Cl}^-]_m = \frac{-C^\Sigma \pm \sqrt{(C^\Sigma)^2 + 4([\text{Cl}^-]_{\text{sol}})^2}}{2}$. On a deux solutions, et seule une a un réel sens chimique.

En effet, $\sqrt{\Delta} > C^\Sigma$, donc une des solutions est impossible. Ainsi :

$$[\text{Cl}^-]_m = \frac{-C^\Sigma + \sqrt{(C^\Sigma)^2 + 4([\text{Cl}^-]_{\text{sol}})^2}}{2}$$

Q.50. Dans l'hypothèse où C^Σ est grand devant $[\text{Cl}^-]_{\text{sol}}$, montrer qu'alors :

$$[\text{Cl}^-]_m \simeq \frac{([\text{Cl}^-]_{\text{sol}})^2}{C^\Sigma}$$

On rappelle que $\sqrt{1+\varepsilon} \simeq 1 + \frac{\varepsilon}{2}$ lorsque $\varepsilon \rightarrow 0$.

Solution : On cherche à simplifier le terme $\sqrt{(C^\Sigma)^2 + 4([\text{Cl}^-]_{\text{sol}})^2}$:

$$\begin{aligned} \sqrt{(C^\Sigma)^2 + 4([\text{Cl}^-]_{\text{sol}})^2} &= C^\Sigma \left(1 + 4 \frac{([\text{Cl}^-]_{\text{sol}})^2}{(C^\Sigma)^2} \right)^{1/2} \\ &\simeq C^\Sigma \left(1 + 2 \frac{([\text{Cl}^-]_{\text{sol}})^2}{(C^\Sigma)^2} \right) \\ &= C^\Sigma + 2 \frac{([\text{Cl}^-]_{\text{sol}})^2}{C^\Sigma} \end{aligned} \quad \text{DL}$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-]_m &= \frac{-C^\Sigma + \sqrt{(C^\Sigma)^2 + 4([\text{Cl}^-]_{\text{sol}})^2}}{2} \\ &\simeq \frac{1}{2} \left(-C^\Sigma + C^\Sigma + 2 \frac{([\text{Cl}^-]_{\text{sol}})^2}{C^\Sigma} \right) \\ &= \frac{([\text{Cl}^-]_{\text{sol}})^2}{C^\Sigma} \end{aligned}$$

Q.51. Cette condition est-elle vérifiée si la membrane est plongée dans de l'eau de mer (NaCl de concentration massique 35 g·dm⁻³) ?

Solution : Dans de l'eau de mer, $[\text{Cl}^-]_{\text{sol}} = \frac{C_m}{M(\text{Na}) + M(\text{Cl})} = \frac{35}{23 + 35.5} \simeq 0.60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Or, $C^\Sigma = 5.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ainsi, il y a un facteur 10 entre les deux valeurs, ce qui permet de confirmer la condition.

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : C'est pas très sympa de ne pas rappeler les masses molaires.

Q.52. Justifier le schéma suivant couramment employé pour décrire le phénomène de « permselectivité » d'une membrane anionique échangeuse de cation (MEC) :

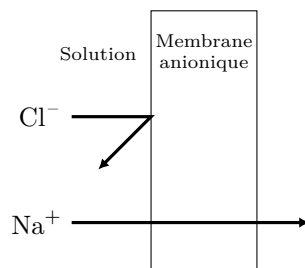


FIGURE 12 – Représentation du transport d'ion au travers d'une membrane échangeuse de cation (MEC). La membrane est parfaite si aucun anion ne la traverse.

Solution : En faisant l'application numérique, on obtient : $[\text{Cl}^-]_m = \frac{(0.6)^2}{5.5} = 6.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll [\text{Cl}^-]_{\text{sol}} = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ainsi, on peut affirmer que peu d'ions chlorure entrent/traversent la membrane.

Pour les ions sodium :

$$[\text{Na}^+]_m = \frac{[\text{Na}^+]_{\text{sol}} [\text{Cl}^-]_{\text{sol}}}{[\text{Cl}^-]_m} = \frac{0.6 \times 0.6}{6.5 \times 10^{-2}} = 5.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \gg [\text{Na}^+]_{\text{sol}}$$

Ainsi, on peut affirmer que les ions sodium entrent et traversent la membrane. D'où cette représentation.

La membrane anionique est bien échangeuse de cation : il y a échange entre Na^+ et H^+ entre la solution et la membrane ($[\text{Na}^+]_m \simeq C_{\text{SO}_3^-}$). Par contre, aucun anion ne passe à travers la membrane (car ils ne sont pas échangés).

Remarque

L'effet est vraiment visible, si on prend une eau à 0.1 mol/L. Alors : $[\text{Cl}^-]_m = 1.8 \times 10^{-3} \ll 0.1 \text{ mol/L}$. Et pour le sodium, on trouve $[\text{Na}^+]_m = 5.5 \gg 0.1 \text{ mol/L}$.

On trouve bien que les ions sodium traversent et pas/peu les ions chlorure.

Q.53. Proposer une explication à cette évolution socio-économique.

Solution : Les membranes en Nafion sont des composés fluorés de la famille des PFAS (per- and polyfluoroalkyl substances), aussi appelé polluants éternels.

Ils sont des polluants persistants dans l'environnement et toxique (+ écotoxique).

C Conducteurs ioniques

C.I Flux de migration, de diffusion

Q.54. Rappeler la définition d'un conducteur ionique.

Solution : Conducteur ionique : Matériau conduisant l'électricité par le déplacement d'ions.

Q.55. Montrer qu'une fois le régime établi :

$$J_i = - \frac{C_i D_i}{RT} \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial x} \quad (3)$$

Solution : Par une seconde loi de Newton à l'équilibre, appliquée à un ion i , on a :

$$\vec{F}_i + \vec{f}_i = \vec{0}$$

soit projeté selon $\vec{e}_x$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N_A} \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial x} &= - \underbrace{6\pi\eta r_i}_{\frac{k_B T}{D_i}} \underbrace{v_i}_{\frac{J_i}{C_i}} \\ \Leftrightarrow \frac{1}{N_A} \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial x} &= - \frac{k_B T}{D_i} \frac{J_i}{C_i} \\ \Leftrightarrow J_i &= - \underbrace{\frac{C_i D_i}{k_B N_A T}}_R \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial x} \\ &= - \frac{C_i D_i}{RT} \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial x} \end{aligned}$$

Q.56. En utilisant l'expression de $\tilde{\mu}_i(C_i, P, \psi)$ pour une espèce i de charge z_i et d'activité a_i , montrer que la densité de flux J_i est la somme de trois termes : un terme dit de « diffusion » J_i^{diff} , un terme « osmotique » J_i^{osm} et un terme de « migration » J_i^{mig} dû au gradient de potentiel.

Solution : D'après l'énoncé, on a :

$$\tilde{\mu}_i(C_i, P, \Psi) = \mu_i(T, P, C_i) + z_i \mathcal{F} \psi$$

et dans l'état de référence infiniment dilué, μ_i se développe ainsi :

$$\tilde{\mu}_i(C_i, P, \Psi) = \mu_i^{\circ, \infty} + RT \ln \left(\frac{C_i}{c^\circ} \right) + \int_{P^\circ}^P V_{m,i}^* dP + z_i \mathcal{F} \psi$$

Or, on considère des liquides donc $V_{m,i}^*$ est indépendant de P , donc $\int_{P^\circ}^P V_{m,i}^* dP = V_{m,i}^* (P - P^\circ)$.

Finalement, par dérivation selon x :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial x} &= RT \frac{\partial \ln(C_i/c^\circ)}{\partial x} + z_i \mathcal{F} \frac{\partial \psi}{\partial x} + V_{m,i}^* \frac{\partial P}{\partial x} \\ \Rightarrow J_i &= -C_i D_i \frac{\partial \ln(C_i/c^\circ)}{\partial x} - \frac{C_i D_i z_i \mathcal{F}}{RT} \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{C_i D_i V_{m,i}^*}{RT} \frac{\partial P}{\partial x} \end{aligned}$$

Finalement, J_i est bien la somme de trois termes :

- $J_i^{\text{diff}} = -C_i D_i \frac{\partial \ln(C_i/c^\circ)}{\partial x} = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}$, un terme de diffusion venant d'une différence de concentration.
 - $J_i^{\text{mig}} = -\frac{C_i D_i z_i \mathcal{F}}{RT} \frac{\partial \psi}{\partial x}$, un terme de migration provenant d'une différence de potentiel.
 - $J_i^{\text{osm}} = -\frac{C_i D_i V_{m,i}^*}{RT} \frac{\partial P}{\partial x}$, un terme de pression osmotique provenant d'une différence de pression.
-

C.II Nombre de transport

Q.57. Écrire la densité de courant due à la migration de l'espèce i .

Solution : D'après la question précédente, $J_i^{\text{mig}} = -\frac{C_i D_i z_i \mathcal{F}}{RT} \frac{\partial \psi}{\partial x}$.

Donc, par définition de la densité de courant :

$$j_i^{\text{mig}} = -\frac{C_i D_i z_i^2 \mathcal{F}^2}{RT} \frac{\partial \psi}{\partial x} = -z_i \mathcal{F} C_i u_i \frac{\partial \psi}{\partial x}$$

Q.58. La densité de courant totale qui parcourt le conducteur étant notée j , le nombre de transport t_i est défini comme la fraction du courant due à la migration de l'espèce i . Exprimer t_i en fonction de j et j_i .

Solution : Par la définition donnée, on a $t_i = j_i / j$.

Remarque

$$\text{Or, } j = \sum_{k, \text{ions}} j_k = -\mathcal{F} \frac{\partial \psi}{\partial x} \left(\sum_{k, \text{ions}} z_k u_k C_k \right).$$

Ainsi, une expression plus couramment rencontrée du nombre de transport est :

$$t_i = \frac{z_i u_i C_i}{\sum_{k, \text{ions}} z_k u_k C_k} \quad (4)$$

Q.59. Dans la figure 12 décrivant une membrane échangeuse de cation parfaite, donner les valeurs des nombres de transport au sein de la membrane t_m^+ et t_m^- associés aux espèce Na^+ et Cl^- (en faisant l'hypothèse qu'il n'existe aucune autre espèce ionique mobile dans la membrane).

Solution : La membrane échangeuse de cation étant parfaite, seul les cations la traverse donc $j = j_m^+$, d'où :

$$t_m^+ = 1 \quad ; \quad t_m^- = 0$$

D Électrodialyse industrielle

D.I Présentation

Q.60. Identifier, en vous appuyant sur un schéma et en classant les concentrations C_0 , C_1 et C_2 en ordre croissant, l'effluent « diluat » et l'effluent « concentrat ».

Solution : L'ion M^+ est attiré par le pôle négatif (à gauche), et l'ion X^- est attiré par le pôle positif (à droite). On rappelle qu'une membrane échangeuse de cations (parfaite) laisse passer les cations et pas les anions (et inversement).

Le schéma simplifié est alors le suivant :

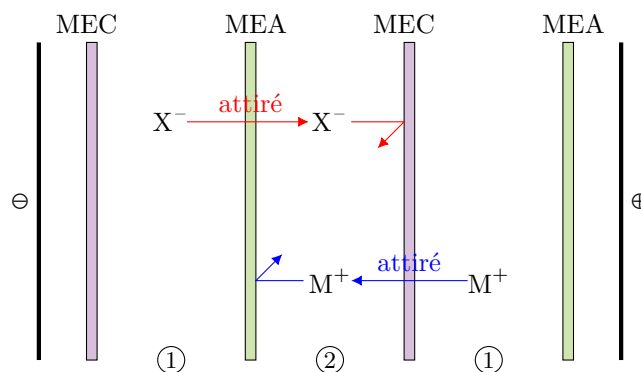


FIGURE 13 – Schéma simplifié d'une cellule d'électrodialyse

Par ordre croissant, $C_1 < C_0 < C_2$

On observe alors que :

- le compartiment ① perd ses ions : c'est l'effluent diluat ;
- le compartiment ② est enrichi en ions : c'est l'effluent concentrat.

Remarque

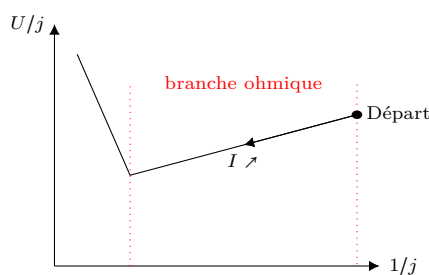
Le Technique de l'Ingénieur sur l'électrodialyse industrielle, cité par le sujet, récapitule bien cette partie.

D.II Conditions optimales de fonctionnement

Q.61. Sur un schéma reprenant la figure 14B, identifier la « branche ohmique » en déterminant la position du point de départ (i.e. pour une très faible intensité imposée) et la direction dans laquelle se déplace le point de fonctionnement quand l'intensité augmente.

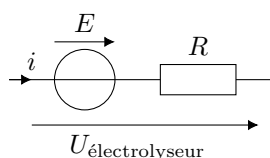
Solution : Une intensité faible correspond à une densité de courant $j = I/S$ faible, c'est-à-dire $1/j$ grand.

Ainsi :



Q.62. En vous appuyant sur la caractéristique d'un électrolyseur, justifier l'allure de la branche « ohmique » sur la figure 14B.

Solution : Le schéma électrique d'un électrolyseur est le suivant :



On a :

$$U_{\text{électrolyseur}} = E - ri \Rightarrow \frac{U}{j} = E \times \frac{1}{j} - rS$$

On retrouve bien une droite affine, comme pour la branche ohmique de la figure 14B.

Q.63. Proposer une explication à l'acidification observée quand $1/j \leq 1/j_{\text{lim}}$.

Solution : Pour $j \geq j_{\text{lim}}$, on commence à dissocier l'eau en ses ions constitutifs H^+ et HO^- , ce qui augmente ainsi le courant (car y'a de plus en plus d'ions qui naviguent).

Or, on peut supposer que H^+ n'a pas le même nombre de transport que les autres cations, donc il resterait « bloqué » dans le compartiment ①, d'où l'acidification de l'effluent diluat.

Q.64. En déduire pourquoi on cherchera à faire travailler la cellule avec un courant proche mais inférieur à j_{lim} .

Solution : Vu que l'on cherche ici (même si c'est pas précisé) à concentrer et/ou déminéraliser une solution, il faut :

- ne pas dissocier l'eau : $j \leq j_{\text{lim}}$;
- avoir le processus le plus rapide et efficace : j le plus grand.

Ainsi, il faut travailler avec un courant proche mais inférieur à j_{lim} .

Rapport du jury

Les candidats ont bien identifié le régime ohmique, mais peu ont identifié l'autoprotolyse de l'eau comme étant la réaction à éviter.

Remarque

Un problème de travailler à $j \geq j_{\text{lim}}$ est que l'on a alors une basification de l'effluent concentrat, ce qui risque de créer des hydroxydes solides ; en plus de diminuer le rendement faradique.

Q.65. Sur un schéma, indiquer quel effluent (1 ou 2) se trouve dans le compartiment B représenté par ce profil et compléter le profil de l'effluent voisin (compartiment A).

Solution : On a une diminution de la concentration en M^+ dans le compartiment B, donc il s'agit de l'effluent diluat ①.

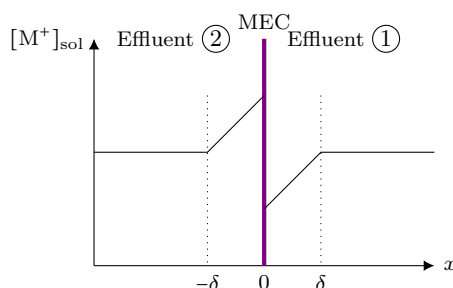


FIGURE 14 – Polarisation de concentration au voisinage d'une MEC

Par conservation de la quantité de matière, la concentration à $x = 0^-$ est $C_{\text{sol},\infty}^+ + (C_{\text{sol},\infty}^+ - C_{\text{sol},0}^+)$.

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : Il n'était pas indiqué si les deux compartiments avaient le même $C_{\text{sol},\infty}^+$, ce qui n'est pas le cas dans le cas l'unité d'électrodialyse permettant la désalination.

Q.66. Donner la valeur limite que peut atteindre la concentration en M^+ à la surface de la membrane échangeuse de cation de la figure 15 du document.

Solution : La limite est $C_{\text{sol},0} = 0$ mol/L (dans le compartiment B) ; (et de $2C_{\text{sol},\infty}^+$ dans le compartiment A).

Q.67. Proposer une explication qualitative à la présence d'un plateau dans la courbe intensité-potential. (*On s'appuiera sur le résultat de la question 64.*)

Solution : La présence du plateau s'explique par la question précédente, c'est-à-dire que l'on atteint la valeur limite de la concentration en M^+ à la surface de la membrane échangeuse.

Le courant est limité par la capacité de la membrane échangeuse à apporter les ions afin d'assurer l'électroneutralité dans les compartiments, particulièrement ceux à proximité des électrodes.

Q.68. Dans la membrane, on néglige le flux de diffusion devant le flux de migration. Proposer une justification pour cette hypothèse.

Solution : La diffusion est un phénomène très lent, surtout dans un matériau solide comme la membrane. Ainsi, on peut négliger la diffusion devant la migration (et il n'y a bien sûr pas de convection).

De plus, le flux de diffusion va dans le sens inverse du flux de migration, car la diffusion tend à homogénéiser une solution, alors que dans ce cas on concentre une solution. Ainsi, on observe bien que le flux de diffusion est beaucoup moins important que le flux de migration.

Q.69. Justifier que l'épaisseur δ est constante.

Solution : On est en régime stationnaire, donc la taille de la couche de diffusion δ est constante.

Q.70. En déduire la valeur théorique de j_{lim} .

Solution : D'après la formule de l'annexe avec $C_{\text{sol},0} = 0$, on a :

$$j_{\text{lim}} = \frac{\mathcal{F} D_{+, \text{sol}} C_{\text{sol}, \infty}^+}{\delta(t_{+, m} - t_{+, \text{sol}})}$$

Informations supplémentaires sur l'électrodialyse

Le sujet explique assez mal le principe de l'électrodialyse, alors que c'est très intéressant.

Bibliographie

- Electrodialyse, H. Roux de Balman & E. Casademont, Techniques de l'Ingénieur, n° J2840
- Electrodialyse, Wikipedia, <https://fr.wikipedia.org/wiki/Electrodialyse>
- L'électrodialyse et ses nombreuses applications, F.Lutin, L'Actualité Chimique, février-mars 2009, n°327-328, p.59-62

α) Proche des électrodes

- Le compartiment proche des électrodes est séparé du reste de l'installation (diluât et concentrat) et est souvent alimenté avec une autre solution. On appelle ces deux compartiments le « circuit de rinçage des électrodes ».
- Le passage du courant est assurée par ses compartiments, où il se produit des réactions d'oxydo-réduction, qui ne sont pas prises en compte dans la technologie de l'électrodialyse.

 β) Exemple de ce qui se passe proche des électrodes dans le cas du dessalement de l'eau de mer

Souvent, on alimente ces compartiments de rinçage d'électrode par une solution aqueuse de sulfate de sodium ($2\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}$). On utilisera le schéma d'unité d'électrodialyse de l'énoncé, mais il existe plein de dispositions des membranes différentes.

- Dans le compartiment proche du pôle $\ominus$, c'est-à-dire la cathode, on effectue la réaction de réduction de l'eau $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{HO}^-$.

La neutralité des charges étant assurée par le passage des Na^+ à travers la membrane échangeuse de cations à côté de l'électrode.



Ce changement de pH n'a rien à voir avec celui demandé plus tôt. Pour rappel, on se fiche de ce qu'il y a dans le compartiment proche des électrodes.

- Dans le compartiment proche du pôle $\oplus$, c'est-à-dire l'anode, on effectue l'oxydation de l'eau : $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$.

La neutralité des charges étant assurée par le départ de cations dans l'effluent ② via la MEC.

γ) Quid de la forme du courant ? Il faut bien comprendre que, même si techniquement on mesure une intensité, on mesure implicitement la conductivité de la solution, c'est-à-dire sa capacité à faire passer le courant.

Or, il n'y a pas d'électrons en solution, donc la conductivité est la capacité des ions à se mouvoir sous l'effet d'un champ électrique.⁽¹⁾

D.III Application industrielle de l'électrodialyse

Q.71. Calculer la concentration en sortie du compartiment concentré. En déduire celle dans le compartiment dilué.

Solution :

- D'après l'énoncé, la concentration massique en lactate dans le concentrat s'exprime par : $C_{m,\text{concentrat}}^s = 1.96 \times C_m^e = 1.96 \times 50 = 98 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

avec C_m^e la concentration massique d'entrée en lactate.

- Sachant que l'on a le même débit volumique pour le diluât et le concentrat, par la conservation de la matière, on a :

$$2C_m^e = C_{m,\text{concentrat}}^s + C_{m,\text{diluât}}^s \Rightarrow C_{m,\text{diluât}}^s = 2C_m^e - C_{m,\text{concentrat}}^s = 2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

avec $C_{m,\text{diluât}}^s$ la concentration massique en lactate dans le diluât.

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : Ils auraient dû préciser s'ils voulaient la concentration molaire ou massique.

Q.72. Calculer le flux de lactate F_{trans} à transférer.

Solution :

- Flux molaire d'entrée en lactate : $F^e = D \times C^e = \frac{DC_m^e}{M} = 5.7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$
- Flux molaire de sortie dans le concentrat : $F_{\text{conc}}^s = \frac{DC_{m,\text{concentrat}}^s}{M} = 1.1 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$
- Ainsi, par un bilan de matière dans le tube du bas : $F_{\text{trans}} = F_{\text{conc}}^s - F^e = 5.5 \times 10^2 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$.

(1). Maintenant, relisez la réponse aux questions 63 et 67 afin de vérifier que vous avez bien compris.

Q.73. Calculer la densité de flux de lactate à partir du rendement faradique.

Solution : On a $j = 0.8 \times j_{\text{lim}}$, donc $j_{\text{lactate}} = R \times j = 0.8 \times R \times j_{\text{lim}}$.

Or, d'après l'énoncé page 14, $j_i = z_i \mathcal{F} J_i$, avec J_i la densité de flux. Or, pour le lactate ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COO}^-$), $z = -1$.

$$\text{Ainsi : } |J_{\text{lactate}}| = \left| \frac{j_{\text{lactate}}}{(-1)\mathcal{F}} \right| = \frac{0.8 \times R \times j_{\text{lim}}}{\mathcal{F}} = 2.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Q.74. En déduire la surface nécessaire pour l'opération souhaitée.

Solution :

$$F_{\text{trans}} = J_{\text{lactate}} \times S \quad \Rightarrow \quad S = \frac{F_{\text{trans}}}{J_{\text{lactate}}} = \frac{\frac{5.5 \times 10^2}{3600}}{2.9 \times 10^{-3}} = 52 \text{ m}^2$$

La surface est grande, mais c'est assez cohérent car on veut beaucoup concentrer.
