

X-ENS PC 2019 - Chimie B

Corrigé

proposé sur [Tout pour CPGérer](#) - corrigé par A. Cornet



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

A Synthèse de l'atropurpurane

1 Première partie : Synthèse de l'atropurpurane

L'énoncé s'inspire de la publication de l'équipe de Yong QIN et coll. [NATURE COMMUNICATIONS, DOI : 10.1038/ncomms12183], en accès libre (août 2019) tout comme les données expérimentales et spectroscopiques.

1. Les atomes de carbone stéréogènes de la molécule sont 4C, 5C, 8C, 9C, 12C, 14C, 15C.

Compte tenu de l'ordre de préséance – donné par les règles de CAHN, INGOLD et PRELOG – autour de l'atome 4C : 19C > 5C > 3C > 18C, son stéréodescripteur est *R*.

1.1 Étude préliminaire

2. Le passage du composé **1** au mélange **2a** / **2b** est une réaction de DIELS-ALDER intramoléculaire. Son « mécanisme » est décrit figure 1, sans indication de stéréochimie.

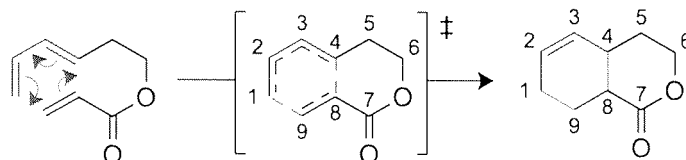


FIGURE 1 – Mécanisme schématisé de la formation du composé **2**

3. Question très délicate... sans l'examen d'un modèle moléculaire ! Comme essai de le montrer la figure 2 – elle est très difficile à réaliser pour être compréhensible –, une approche *endo* conduit à l'isomère **2a** et à son énantiomère Ent-**2a**, selon que l'approche plan sur plan se déroule avec le système diénique « au-dessous » ou « au-dessus » du système diénophile.

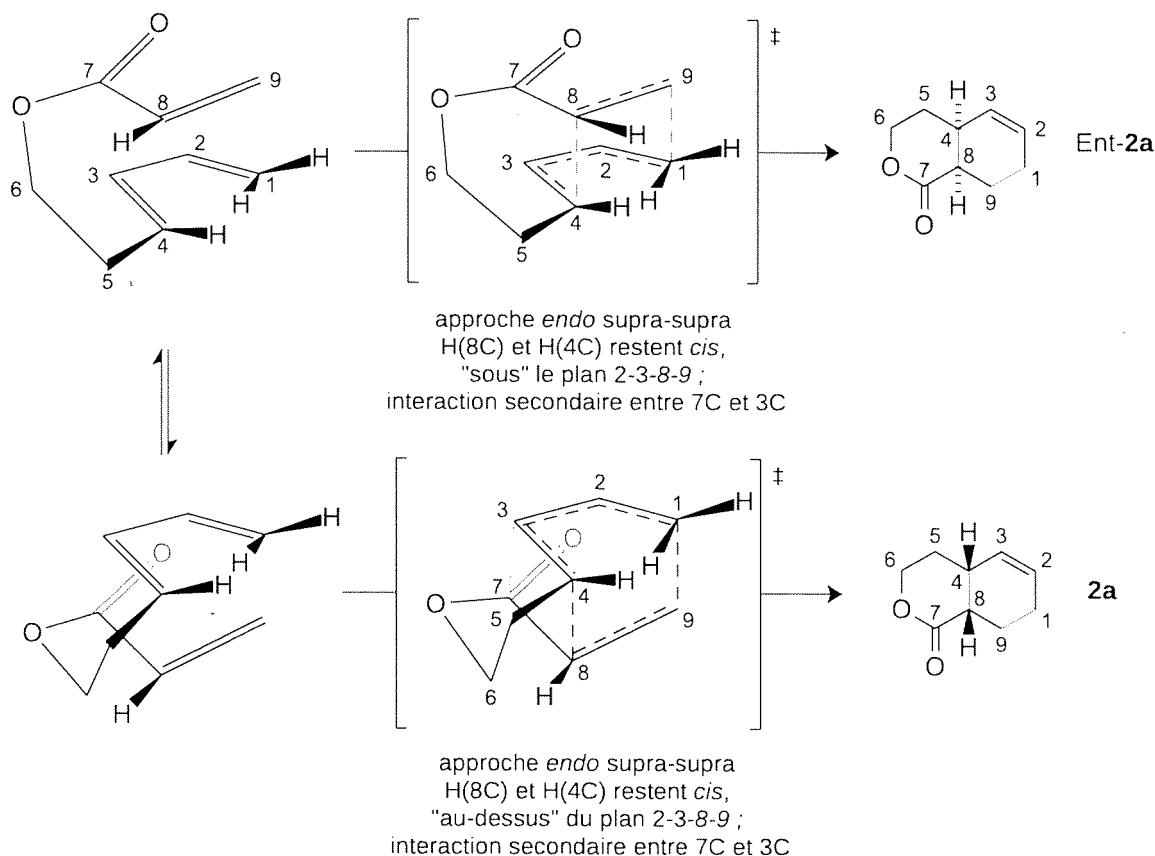


FIGURE 2 – Formation des composés **2a** et Ent-**2a** selon une approche *endo*

En revanche, une approche *exo* conduit à la formation de **2b** et de son énantiomère, comme essai de le montrer la figure 3.

En l'absence de données orbitales, on peut néanmoins espérer que les contraintes stériques assez évidentes sont compensées par les classiques interactions secondaires (au niveau des atomes 3C et 7C de la molécule, numérotation précédente) dans le cas de l'approche *endo* ce qui, sous contrôle cinétique de l'évolution, conduit à la formation préférentielle de l'isomère **2a** sous forme racémique.

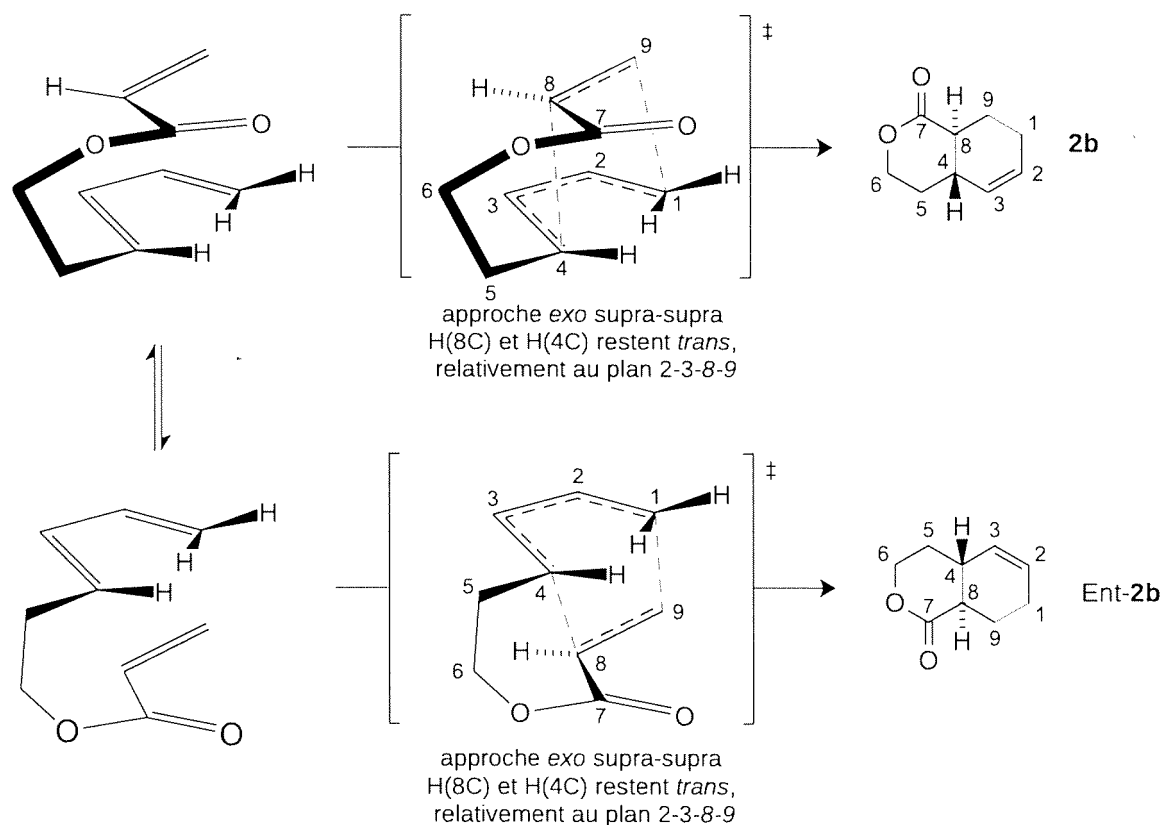


FIGURE 3 – Formation des composés **2b** et Ent-**2b** selon une approche *exo*

4. Le stéréo-isomère **2a** est évidemment racémique, mélange équimolaire du composé représenté et de son énantiomère (obtenu par l'état de transition équivalent, mais avec la partie alcénique approchant au-dessus du plan du diène). Il n'y a aucun réactif ou catalyseur ou inducteur chiral, donc on ne peut espérer obtenir un mélange chiral. On a nécessairement autant de chacun des énantiomères (autant de **2a** que de son énantiomère, de même pour **2b**).

1.2 Synthèse du cœur pentacyclique

5. Le chlorure de phosphonium **4** est préparé par action du triphénylphosphane PPh_3 sur le chlorométhoxyméthane $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Cl}$, en solution dans le toluène. Le sel précipite dès sa formation, ce qui rend la transformation totale.
6. Le *tert*-butanolate de potassium est une base assez forte, peu nucléophile, engagée dans le couple $[\text{tBuOH} / \text{tBuO}^-]$ de $\text{p}K_a$ voisin de 20 (dans l'eau).
7. La déprotonation du phosphonium **4** conduit à la formation d'un ylure de phosphonium (ou phosphorane) représenté figure 4. Les théoriciens et les expérimentateurs s'accordent sur la formule « ylure » préférentiellement à la formule « ylène », la première rendant mieux compte des aspects structuraux et spectroscopiques des ylures de phosphonium.
8. La réaction de WITTIG entre le phosphorane issu de **4** et l'aldéhyde **3** conduit à l'éther d'énol **5** (sous forme sans doute d'un mélange de diastéréo-isomères) représenté figure 4.
9. En fait, c'est un éther d'énol qui est coupé (bien plus facile à couper qu'un éther). Il se forme l'aldéhyde **6** dont la structure est représentée figure 4.

Le signal de RMN à $\delta = 9,71$ ppm est caractéristique de la présence d'un groupe $\text{CH}=\text{O}$, ce qui confirme la transformation de l'éther d'énol en aldéhyde.

Les trois signaux au voisinage de 7 ppm confirment la présence d'un noyau aromatique trisubstitué. Il est vraisemblable que le triplet corresponde au proton de l'atome d'hydrogène en position 4 par rapport au groupe méthoxy (deux couplages ^3J), les deux doublets étant attribués sans plus de précision aux protons des deux atomes d'hydrogène restant (il devrait s'agir de deux doublets dédoublés : un couplage ^3J et un couplage ^4J , mais ce dernier couplage n'est pas visible puisqu'on voit seulement deux doublets).

Le singulet d'intégration 3H à 3,8 ppm est attribué aux trois protons équivalents des atomes d'hydrogène du groupe méthoxy, le singulet d'intégration 2H à 3,65 ppm aux deux protons équivalents du groupe CH_2 de la chaîne latérale.

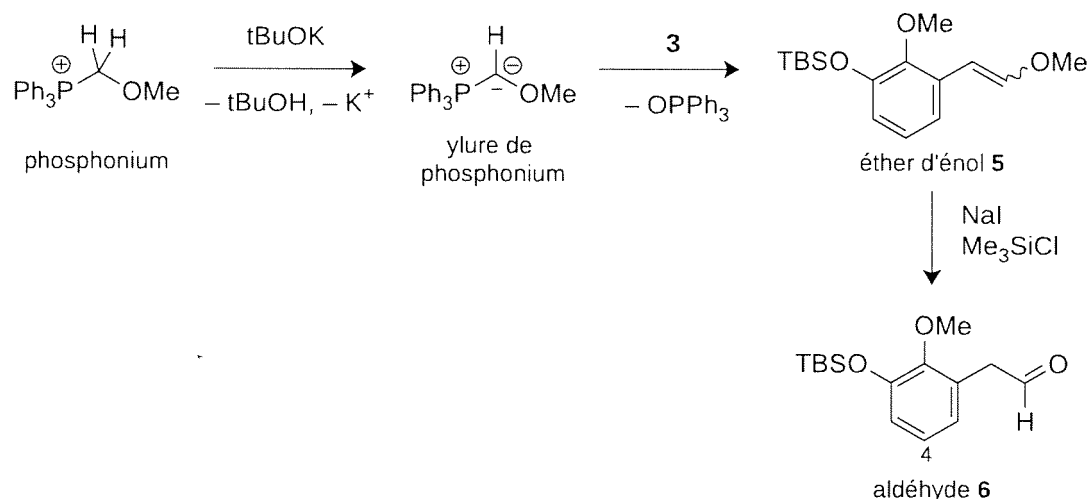


FIGURE 4 – Structures du phosphorane, de l'éther d'énol 5 et de l'aldéhyde 6

Remarque : Les signaux les moins déblindés sont ceux des protons des atomes d'hydrogène du groupe OTBS (un singulet d'intégration 9H pour les protons des atomes d'hydrogène du groupe Si-C(CH₃)₃ et un singulet d'intégration 6H pour ceux des deux groupes méthyle Si-(CH₃)₂).

10. La réduction de l'aldéhyde 6 par le tétrahydroborate de sodium conduit à l'alcool primaire 7 dont la structure est donnée figure 5. Le mécanisme de la réaction est fondamentalement une addition nucléophile d'un ion hydrure – délivré par l'ion BH₄⁻ – sur le groupe carbonyle, avec activation par le méthanol et transfert de proton simultanés. Il est schématiquement représenté sur la figure 5.

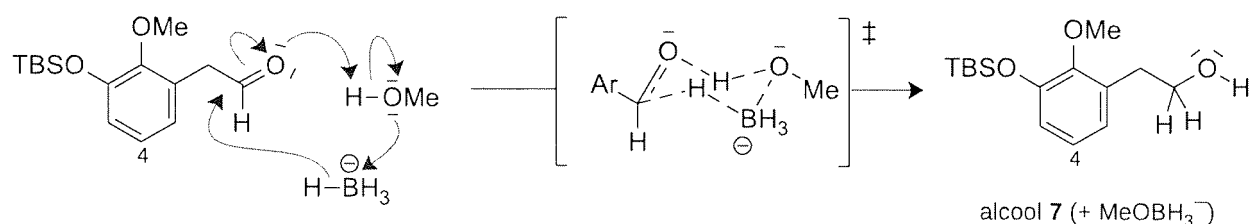


FIGURE 5 – Structure de l'alcool 7 et mécanisme schématique de sa formation

11. L'acylation de l'alcool 7 par le chlorure de propénoyle conduit à l'ester 8 et au chlorure de triéthylammonium. Le mécanisme de la réaction est une addition nucléophile suivie d'élimination et d'une réaction acide-base, il est schématiquement représenté figure 6.

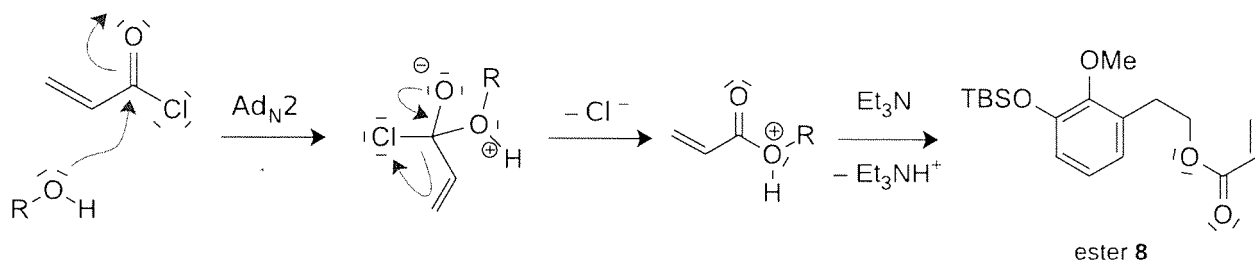


FIGURE 6 – Structure de l'ester 8 et mécanisme schématique de sa formation

Il n'est pas impossible qu'il y ait activation du chlorure d'acyle par la triéthylamine, avec formation d'un ion acylammonium, plus électrophile que le réactif initial (mais ceci est plus classique avec la pyridine ou la DMAP).

12. Le PIDA est un periodinane (la molécule contient un atome d'iode au nombre d'oxydation + III, selon la littérature, même si il semble plus logique d'imaginer +I) ; ce réactif réalise une oxydation du phénol en quinone protégée sous forme d'acétal diméthylque. On peut écrire pour le passage de 9 à 10 la demi-équation électronique suivante : $9 + \text{MeOH} = 10 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ qui montre bien que c'est une oxydation.
13. L'intermédiaire 10 est achiral car il ne possède aucun centre stéréogène.
14. Le composé 11 possède trois atomes de carbone stéréogènes (et aucun autre centre stéréogène), mais deux d'entre eux ont leur configuration liée (par la présence du pont – atomes 8C et 12C dans la numérotation de

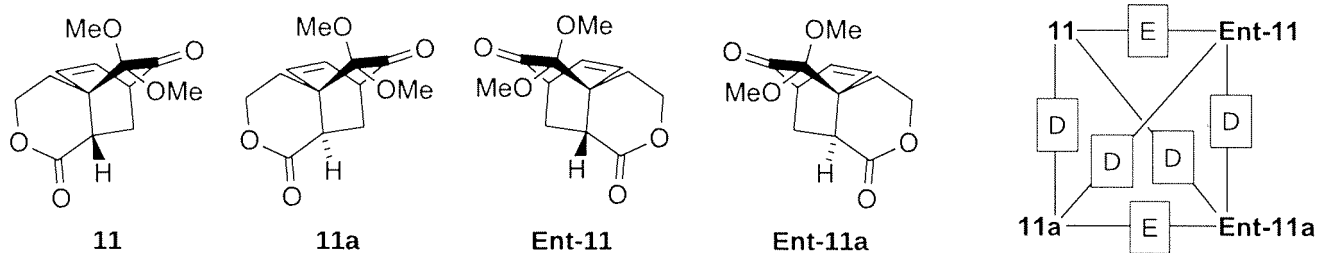


FIGURE 7 – Structures possibles de la molécule 11

l'atropurpurane). Par conséquent, la molécule 11 ne peut exister que sous **quatre** structures tridimensionnelles représentées figure 7.

La formation de 11 étant analogue à celle de 2, on peut *a priori* obtenir les quatre stéréo-isomères sous forme de deux couples racémiques de diastéréo-isomères, le couple [11 – Ent-11] (son énantiomère) étant largement majoritaires devant le couple diastéréo-isomère [11a – Ent-11a].

15. Voir cours, aucune difficulté. On forme un acétal. Dans ces conditions, l'excès de diol permet à la transformation d'être assez favorable.
16. Le chlorure de triméthylsilyle réagit avec l'éthanediol selon, par exemple, la réaction d'équation :



On ne sait pas exactement sous quelle forme se trouvent les ions dans le milieu (séparés, associés, molécule...).

Le chlorure de triméthylsilyle a donc pour effet, *a priori*, de créer l'activateur électrophile (H^+) et de rendre la transformation totale en réagissant avec l'eau formée pour rendre la transformation encore plus favorable selon $\text{H}_2\text{O} + \text{Me}_3\text{Si}-\text{Cl} = \text{Me}_3\text{Si}-\text{OH} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$.

17. Le triméthylaluminium est un acide de LEWIS (voir figure 8). Il permet donc l'activation électrophile du groupe carbonyle de la lactone 13 (ester cyclique) et augmente sans doute l'aptitude nucléofuge de l'atome d'oxygène (sous forme d'alcoolate d'aluminium au lieu d'alcoolate libre).

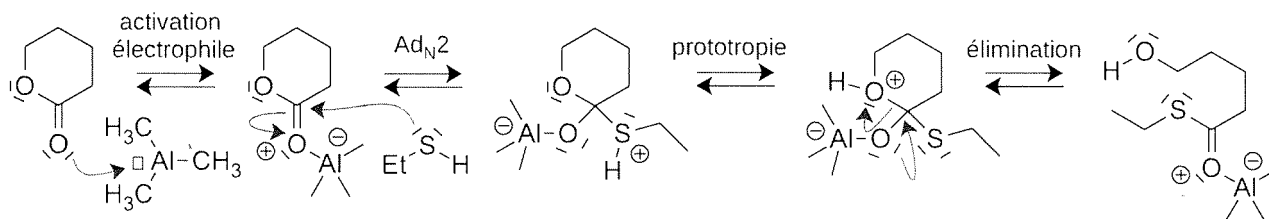


FIGURE 8 – Schéma de LEWIS du triméthylaluminium et mécanisme schématisé de formation de la molécule 14

18. Le mécanisme schématisé de la formation de 14 est représenté figure 8. Difficile de savoir ce qu'il se passe en fait, une fois l'addition-élimination effectuée, entre les différents sites acides (groupe hydroxyle) et basiques (liaison aluminium-carbone)... En plus, il y a une hydrolyse terminale qui n'est pas mentionnée dans l'énoncé, comme souvent...
19. L'atome de carbone qui porte les atomes d'hydrogène les plus acides dans la cyclohexanedione est l'atome 2C. On interprète l'acidité assez forte (le pK_a du couple est voisin, dans l'eau, de 10) par la stabilité importante de la base conjuguée (la charge négative est essentiellement répartie sur deux atomes d'oxygène fortement électro-négatifs).
Remarque : Signalons néanmoins que cette β -dicétone existe essentiellement sous forme d'un énol conjugué, comme le montre le spectre infra-rouge que l'on peut trouver sur le site de Sigma-Aldrich, ce qui fait que c'est le groupe OH qui porte l'atome d'hydrogène le plus acide !]
20. C'est sans doute le groupe carbonyle de l'aldéhyde 15, plus dégagé donc plus électrophile, qui réagit le plus vite avec la proline pour donner l'ion iminium. En outre, les aldéhydes sont plus électrophiles que les cétones. Le groupe $\text{C}(=\text{O})-\text{SEt}$ possède le même type de propriétés électrophiles que la cétone correspondante (l'orbitale 3p de l'atome de soufre et les orbitales du groupe carbonyle ne se recouvrent pratiquement pas, comme le montrent les orbitales frontalières d'un thioester – voir Orbimol).
21. La proline est une base, un acide (sous forme de zwitterion et pas sous la forme indiquée), un nucléophile, un auxiliaire chiral... elle sert à tout ici ! Ceci dit, pas de chiralité induite dans le produit final par la présence de la proline, du moins peut-on le penser (l'énoncé ne dit rien).
Le mécanisme est complexe, faisant intervenir successivement (et schématiquement) :

- la formation de l'ion iminium – à partir de la proline et de l'aldéhyde **15** – conduisant à un bon électrophile ;
- la formation de l'énol (bien plus probablement que de l'énolate, le milieu n'étant ni acide ni basique) de la cyclohexanedione (il est en fait pré-formé !) ;
- l'addition nucléophile de l'énol sur l'iminium ;
- l'élimination, analogue à la crotonisation, conduisant à l'ènedione **18**,

tout cela, rythmé par des échanges de protons plus ou moins favorables, certains n'étant pas représentés... Les transferts de doublets et les structures des intermédiaires réactionnels (avec des représentations symboliques) sont détaillés figure 9. L'élimination finale est sans doute du type E2, peut-être intramoléculaire sous l'effet du groupe carboxylate.

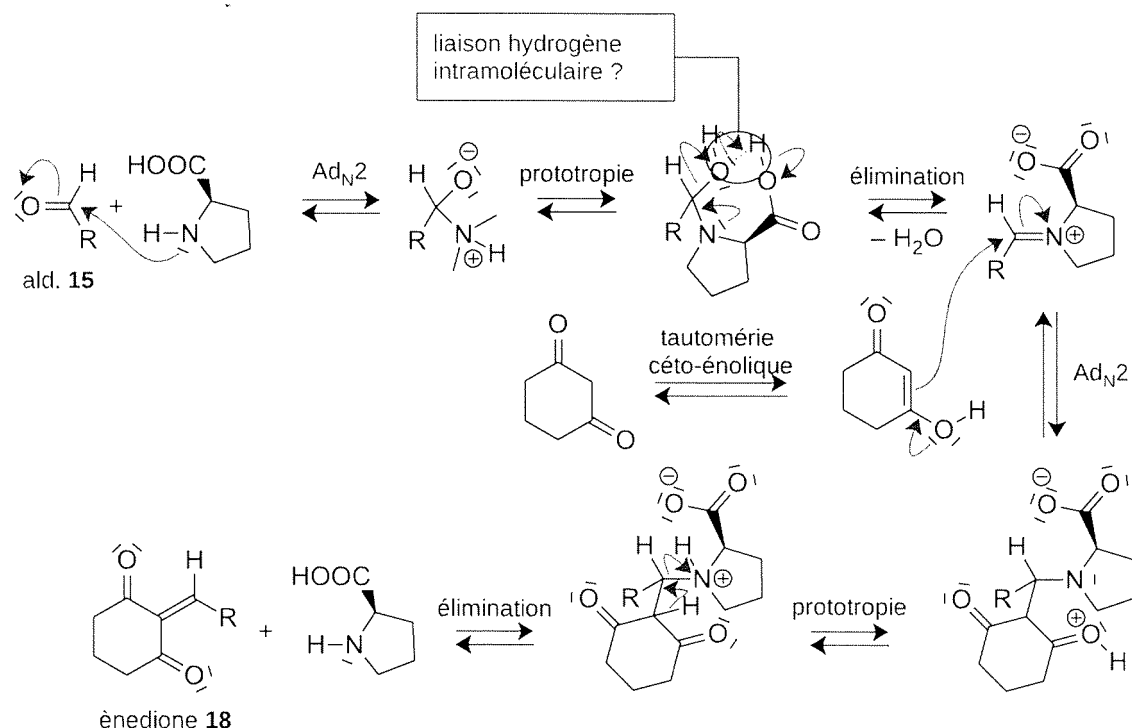


FIGURE 9 – Mécanisme schématisé de formation de la molécule **18**

Remarque : On peut espérer que le jury n'attendait pas ce mécanisme avec passage par un énol car cela est très éloigné du programme. On peut penser qu'était accepté un mécanisme avec formation de l'énolate de la dione et addition nucléophile sur l'iminium.

22. En perdant un hydrure H^- et un H^+ , on obtient une structure de type pyridine (cycle à 6, avec 6 électrons délocalisés tout autour comme dans un noyau benzénique, c'est-à-dire une structure aromatique très stable).
Remarque : la notion d'aromaticité n'est plus au programme...

En présence d'une base, l'ester de HANTZSCH peut transférer un ion hydrure à un site électrophile selon le mécanisme schématisé indiqué figure 10.

La force motrice de la réaction est l'aromatisation de la molécule (il se forme une pyridine substituée) qui abaisse considérablement l'énergie électronique en augmentant la conjugaison.

L'ester de HANTZSCH joue donc aussi le rôle de donneur de proton (sous l'effet de la base qui est la proline, ou l'eau formée dans la formation de l'iminium...). Ceci dit, les auteurs ont procédé différemment, en préparant l'éther d'énol silylé correspondant à **19** par ajout en fin de réaction de chlorotert-butyldiméthylsilane $Cl-SiMe_2tBu$ en présence de triéthylamine.

23. Il faut de toute évidence privilégier la conformation bateau B où les atomes 9C et 10C à connecter sont suffisamment peu éloignés (ce qui n'est pas le cas dans la conformation chaise A).
24. La conformation la plus stable semble être la conformation A où le cycle E est en conformation chaise et où il existe une liaison hydrogène intramoléculaire entre l'atome d'oxygène du groupe carbonyle ($10C=O$) et l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle porté par 20C.
25. Il faut plus déstabiliser la conformation chaise que stabiliser la conformation bateau, je pense... Pour cela, il faut au moins supprimer la liaison hydrogène, soit en remplaçant le groupe OH par un groupe OR (facile à réaliser par réaction mettant en jeu la nucléophilie de l'atome d'oxygène de ce groupe), soit en « supprimant » le groupe carbonyle.

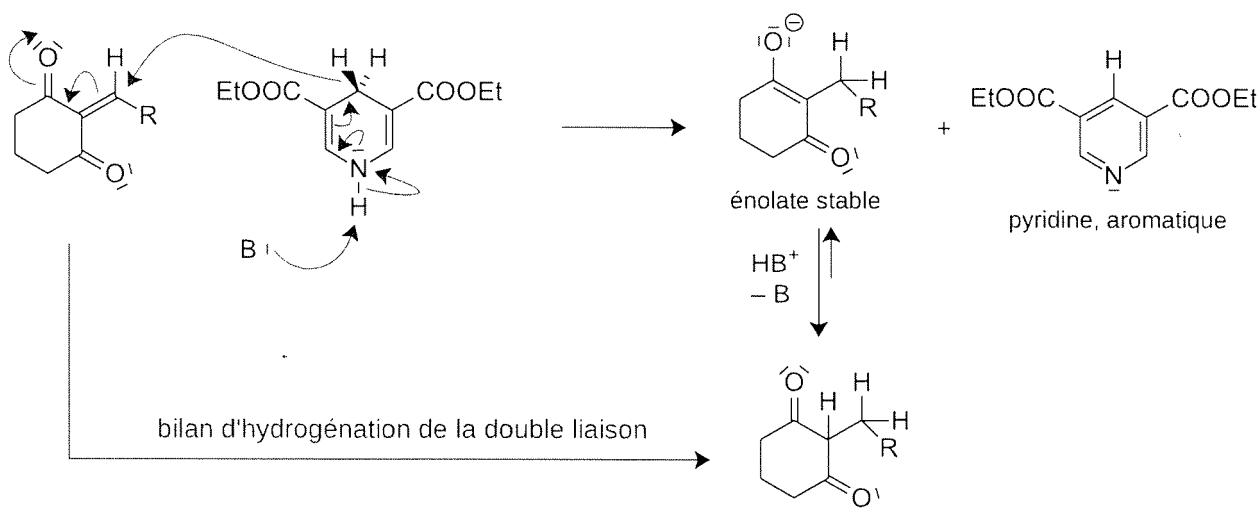


FIGURE 10 – Mécanisme schématique de la réduction par l'ester de HANTZSCH

Il me semble que cette question est plus une devinette qu'autre chose... Les auteurs ont préparé l'éther silylé correspondant à l'alcool en C20 (sous forme OSitBuMe₂), tout en indiquant qu'ils ne stabilisaient pas la conformation bateau, mais qu'au contraire ils la rendaient encore plus instable ! (tout en déstabilisant la conformation chaise...)

26. Le composé **24** est le produit d'élimination d'une molécule d'eau à partir de l'alcool **23**. On peut penser qu'il se forme un chlorosulfite intermédiaire de formule schématique R-O-S(=O)-Cl qui subit une élimination par action de la pyridine (détails non exigibles).

L'équation schématique de réaction s'écrit, en notant ROH le composé **23** et en présence de pyridine, vraisemblablement en excès (« dans la pyridine », dit l'énoncé) :



Le devenir du dioxyde de soufre n'est pas simple à déterminer. Peut-être donne-t-il un complexe avec la pyridine, comme le fait le trioxyde de soufre.

Le chlorure de thionyle permet l'activation du groupe OH en le rendant meilleur nucléofuge. La pyridine sert de base dans la réaction d'élimination et consomme les protons à caractère acide. Peut-être permet-elle aussi l'activation de SOCl₂ comme elle le fait sur un chlorure d'acyle...

La double liaison formée est *a priori* en position 1C-10C, là où les contraintes stériques sont les moins fortes. La structure du produit est représentée figure 11.

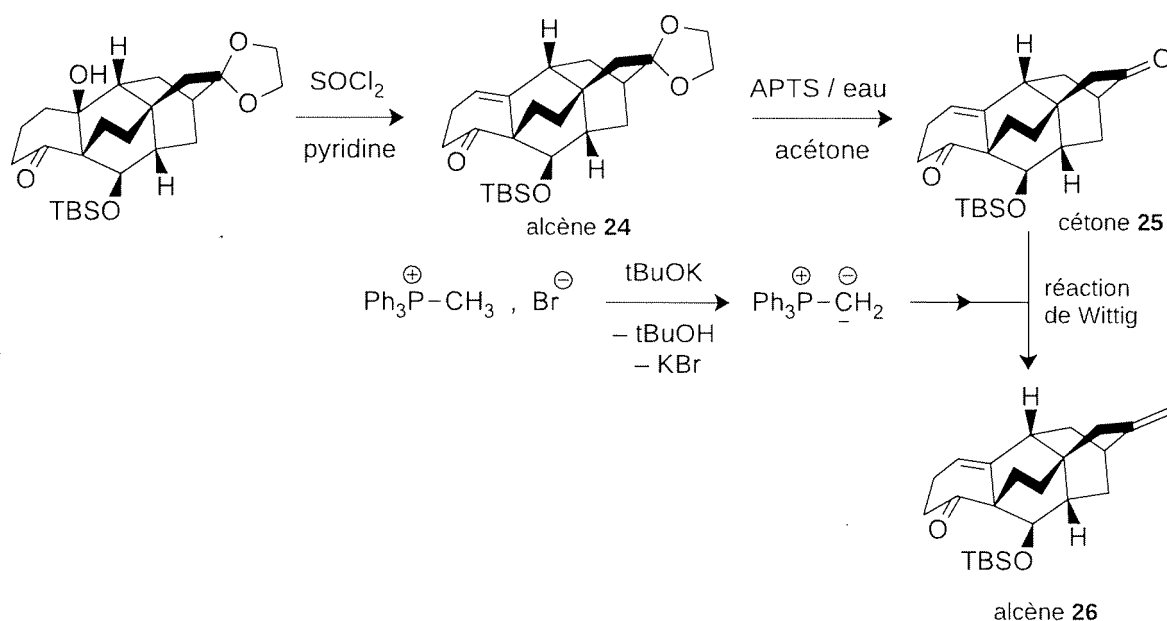


FIGURE 11 – Structures des molécules **24** et **25**

27. Le passage de **24** à **25** est simplement l'hydrolyse du dioxolane en groupe carbonyle (hydrolyse d'acétal).

28. Le composé **26** s'obtient par une réaction de WITTIG sur la cétone **25**, à l'aide du méthylènetriphénylphosphorane $\text{H}_2\text{C}=\text{P}^+\text{Ph}_3$, préparé *in situ* par action d'une base forte (typiquement le butyllithium, même si les auteurs ont utilisé le *tert*-butanolate de potassium) sur l'iodure (ou, ici, le bromure) de méthyltriphenylphosphonium, comme indiqué figure 11.

La régiosélectivité de la réaction s'explique sans doute par la plus grande accessibilité du groupe carbonyle correspondant. Aucune explication n'est fournie par les auteurs...

29. Aucune difficulté, c'est la même question que pour le triméthylaluminium. C'est un acide de Lewis.
30. La question est mal formulée, la transformation chimique proprement dite **est** une transposition (le mot « réarrangement » n'est pas très explicite).

Le mécanisme schématisé de la transformation, faisant intervenir l'activation de l'ouverture de l'époxyde par l'acide de LEWIS, est proposé figure 12. Il est vraisemblable que la migration de l'atome d'hydrogène (anionotropique) est concertée avec l'ouverture du cycle (il est néanmoins possible d'écrire la formation d'un ion carbénium tertiaire, du fait de l'ouverture spontanée du cycle activé, qui se transpose en cation oxonium par la migration d'un pseudo ion hydrure).

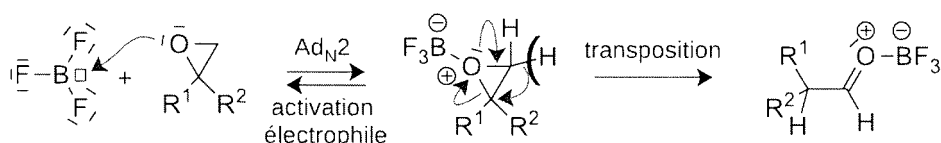


FIGURE 12 – Mécanisme schématisé de la transposition d'un époxyde en aldéhyde

31. Il semble assez simple de comprendre que **27** est l'époxyde représenté figure 13. Deux diastéréo-isomères (racémiques, bien entendu) sont possibles, selon la configuration de l'atome de carbone 4C; ils sont *a priori* tous deux accessibles mais, compte tenu de l'information stéréochimique donnée sur le composé **28**, on peut imaginer qu'un seul des deux est obtenu, si la transposition se fait exclusivement avec rétention de configuration (ou inversion, d'ailleurs). Ceci dit, les auteurs précisent qu'ils n'ont pas déterminé la configuration de l'atome stéréogène 4C dans l'aldéhyde **28**, même si ils indiquent que l'aldéhyde est obtenu sous forme d'un seul diastéréo-isomère (racémique). Enfin, il manque l'hydrolyse terminale qui permet de libérer l'aldéhyde de l'adduit de LEWIS...

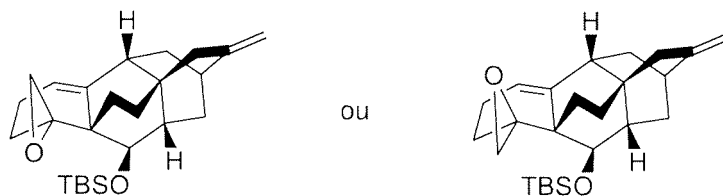


FIGURE 13 – Structure de l'époxyde **27** (un seul énantiomère est représenté pour chaque molécule)

32. La réaction est une oxydation d'un alcool secondaire en cétone. N'importe quel oxydant suffisamment puissant permet l'oxydation de l'alcool en cétone. Mais il faut éviter l'oxydation du groupe formyle en groupe carboxyle et la coupure oxydante des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$. On peut citer le réactif de SARETT (plus utilisé maintenant) ou le periodinate de Dess-Martin. Il faut être en milieu non aqueux pour ne pas oxyder l'aldéhyde.
33. La formation des deux diastéréo-isomères de **31** résulte de la déprotonation en position alpha du groupe formyle, avec formation de l'énolate de potassium correspondant, suivie de l'alkylation de celui-ci par l'iodométhane (mécanisme de type $\text{S}_\text{N}2$). Les deux diastéréo-isomères sont représentés figure 14, avec le mécanisme de leur formation (le composé majoritaire **31a** ayant la structure tridimensionnelle compatible avec celle de l'atropurpurane).
34. La régiosélectivité de la transformation est déterminée par le fait que seul l'énolate représenté peut être plan donc stable et, par conséquent, se former sous l'action du *tert*-butanolate de potassium. On ne peut pas déprotoner sur un atome de carbone en tête de pont.
35. La stéréosélectivité est intrigante... L'énolate est plan, la face la plus encombrée semble être la face supérieure, par laquelle se fixe le groupe méthyle. Il semble difficile d'envisager un contrôle thermodynamique, l'alkylation n'étant absolument pas renversable (l'atome de carbone est quaternaire). L'atome d'hydrogène en position 3C, en position axiale, joue sans doute un rôle déterminant dans l'approche de l'iodométhane...
36. Les diastéréo-isomères sont séparables par chromatographie sur gel de silice, du moins *a priori* car il est impossible de le prévoir à l'avance (les deux diastéréo-isomères de l'aldéhyde **29** ne le sont pas, comme l'indiquent les auteurs!). Voilà une question passionnante...
37. Les attributions sont données sur la figure 15; elles sont obtenues à l'aide des motifs de couplage et des valeurs tabulées des déplacements chimiques des protons. Sachant que seuls 23 protons donnent un signal, on peut

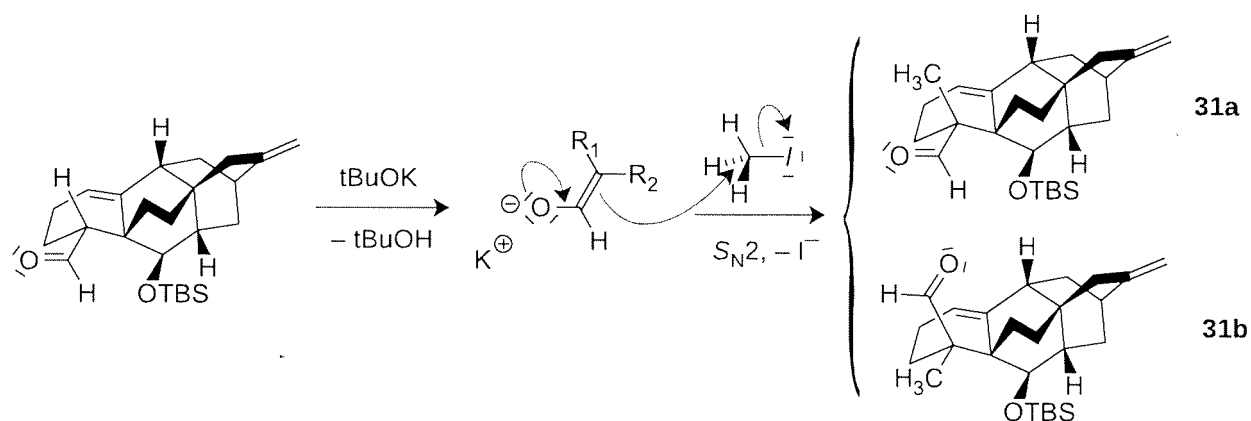


FIGURE 14 – Structure et mécanisme de formation des diastéréo-isomères **31a** et **31b**

penser que le signal du proton de l'atome d'hydrogène du groupe OH n'est pas visible, de même pour le couplage entre ce proton et celui de l'atome d'hydrogène H(9C).

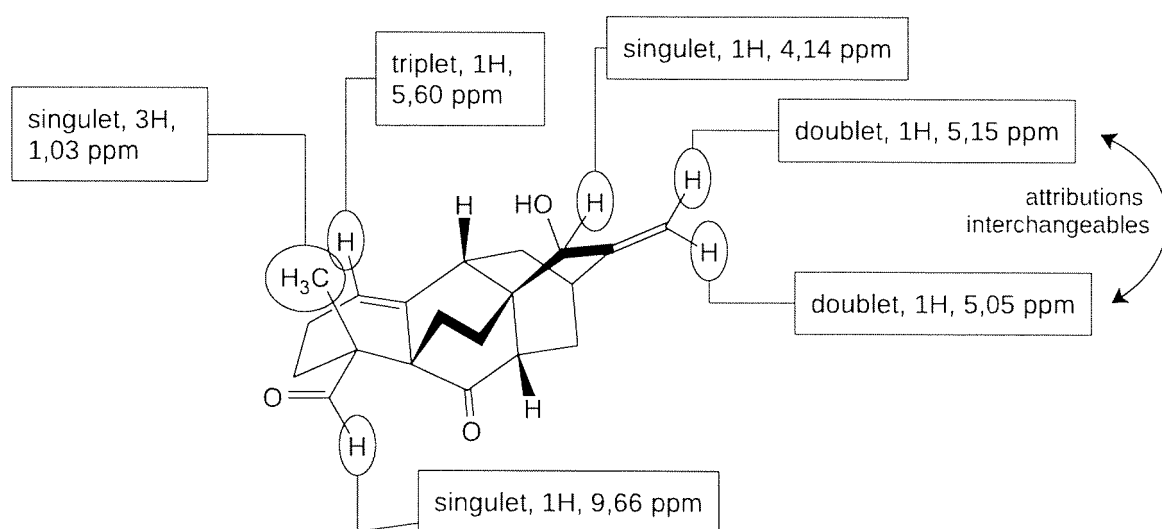


FIGURE 15 – Attribution de quelques signaux de RMN pour l'atropurpurane

B Synthèse et propriétés d'adsorption de solides hybrides poreux

B.I Synthèse et caractérisation de matériaux poreux

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

Solution : D'après les données, la solubilité de l'acide téréphtalique dans l'eau est de $0.019 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, ce qui est très faible, et ne permet pas de synthèse.

On peut utiliser plusieurs techniques pour augmenter la solubilité :

- La déprotonation : Pour un pH supérieur au pK_a (4.46), l'acide téréphtalique sera sous sa forme basique en solution, ce qui augmente grandement sa solubilité.
- Augmenter la température : Souvent, l'enthalpie standard de dissolution d'un composé est positive, donc par la loi de Van't Hoff, la solubilité augmente avec la température.
Cependant, cela a beaucoup moins d'effet que la première solution.

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

Solution :

- Il faut que l'acide téréphtalique soit partiellement (ou totalement) déprotonné, donc il faut que le pH soit supérieur à $pK_{a1} = 3.54$.
- Or, il ne faut pas que le fer (III) soit sous forme d'oxyde, donc d'après le diagramme $E - \text{pH}$ du fer, il faut que le pH soit inférieur à 4.
- Ainsi, il faut que le pH se trouve entre 3.54 et 4.

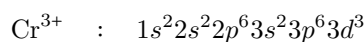
Rapport du jury

Les candidats se sont principalement basés sur le diagramme de prédominance de l'acide téréphtalique pour proposer une gamme de pH pour la synthèse du solide, en oubliant parfois d'utiliser également le diagramme $E - \text{pH}$ du fer.

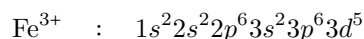
Q.40. Donner la configuration électronique des ions Cr^{3+} et Fe^{3+} à l'état fondamental.

Solution : D'après le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Klechkovski, les configurations à l'état fondamental sont :

- Cr : $Z = 24 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$, soit pour Cr^{3+} :



- Fe : $Z = 26 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$, soit pour Fe^{3+} :



Rapport du jury

Les configurations électroniques des cations métalliques ont parfois fait défaut car des électrons ont été retirés des orbitales atomiques 3d avant les 4s à partir de la configuration électronique de l'atome.

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

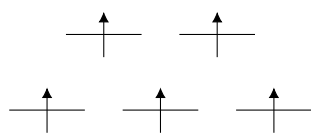
Solution : Chaque ligand apporte 2 électrons, et le chrome possède 3 électrons de valence, donc il y a 15 électrons à placer.

Ainsi, la configuration électronique de $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ est :

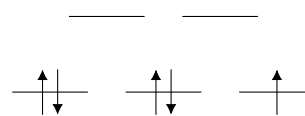


Q.42. Dans le cas du complexe $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, les orbitales 7, 8, 9, 10 et 11 possèdent chacune un électron. Indiquer quel autre peuplement de ces orbitales serait envisageable. Proposer un argument énergétique expliquant que ce dernier est moins stable.

Solution :



(a) Configuration observée



(b) Configuration avec *a priori* le minimum d'énergie

Il faut prendre en compte l'énergie d'appariement, c'est-à-dire l'énergie qu'il faut apporter pour appairer deux électrons.

Dans ce cas, il semblerait que l'énergie d'appariement est supérieure à la différence d'énergie entre les deux niveaux, donc la configuration électronique observée est celle avec les électrons dans les orbitales 10 et 11.

Remarque

On aura reconnu la configuration haut-spin et bas-spin.

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

Solution : L'énoncé indique que l'étape de dissociation est l'étape cinétiquement déterminante.

Ainsi, comme les orbitales 10 et 11 sont antiliantes, l'indice de liaison dans ML_6 est plus petit dans $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ que dans $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, d'où la constante de vitesse plus grande pour $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

Remarque

Pour $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$: $i = \frac{12 - 0}{2} = 6$.

Pour $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$: $i = \frac{12 - 2}{2} = 5$.

Ainsi, l'espèce à 5 ligands est plus stable pour le fer que pour le chrome.

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

Solution : Comme l'étape cinétiquement déterminante est plus rapide pour $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ que pour $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, alors la synthèse à partir de fer nécessite un temps de réaction plus faible et une température moins grande.

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

Solution :

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : Je ne sais pas ce qu'ils voulaient, car l'un donne peu d'information mais est au programme, et l'autre n'est pas au programme.

- Si on veut juste déterminer si on a la forme ouverte ou fermée, il suffit de déterminer la masse volumique à l'aide d'un pycnomètre.
- Si on veut la structure (donc l'agencement des atomes dans la mailles), on utilise la diffraction des rayons X.

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

Solution : Dans la figure 15B, on dénombre 4 atomes de chrome (M) à l'intérieur de la maille. Ainsi, la formule donnée dans le tableau 3 ($\text{Cr}_4\text{O}_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_4$) est bien la formule d'une maille, donc $\mathcal{P} = 1$.

La masse molaire est donc : $M = 4M(\text{Cr}) + 20M(\text{O}) + 32M(\text{C}) + 16M(\text{H}) = 928 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ainsi la masse volumique est :

$$\rho_{\text{fermée}} = \frac{\mathcal{P}M}{\mathcal{N}_A V} = \frac{1 \times 928 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23} \times 1.010 \times 10^{-27}} = 1526 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\rho_{\text{ouverte}} = \frac{\mathcal{P}M}{\mathcal{N}_A V} = \frac{1 \times 928 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23} \times 1.490 \times 10^{-27}} = 1035 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Remarque

Attention, $V \neq abc$ car tous les angles ne sont pas droits (90°).

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

Solution :

- La température : la forme ouverte sera sûrement privilégiée à haute température car il y a plus de déformations possible.
- La pression : la forme fermée est plus compacte donc est sûrement privilégiée à haute pression.

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

Solution :

- Des liaisons hydrogènes pourraient se former au sein de la forme fermée, ce qui la stabiliserai (un peu comme l'ADN).
- La fonctionnalisation va jouer aussi sur la gêne stérique, ce qui peut favoriser la forme ouverte.

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

Solution : Le volume d'un pore est le volume d'un cylindre de longueur c et de diamètre d .

$$V_{\text{poreux}} = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 c$$

d'où :

$$\frac{V_{\text{poreux, ouvert}}}{V_{\text{poreux, fermé}}} = \frac{d_{\text{ouvert}}^2}{d_{\text{fermé}}^2} \simeq 6$$

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

Solution : Une molécule peut s'adsorber dans les pores si son diamètre (cinétique) D est inférieur au diamètre des pores. Ainsi, d'après les données :

Gaz	CO ₂	Ar	N ₂	CH ₄	Benzène
Diamètre cinétique (nm)	0.330	0.340	0.364	0.380	0.585
Rentre dans la forme ouverte	oui	oui	oui	oui	oui
Rentre dans la forme fermée	oui	oui	non	non	non

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : Je pense qu'il ne fallait pas comprendre « les gaz pouvant à la fois s'adsorber sur la forme ouverte et fermée ».

Q.51. En assimilant la molécule de CO₂ à une sphère, estimer le nombre de molécules de CO₂ adsorbables dans une maille du matériau dans sa forme ouverte. Commenter la validité de cette approximation.

Solution :

$$\frac{V_{\text{poreux, ouvert}}}{V_{\text{CO}_2}} = \frac{V_{\text{poreux, ouvert}}}{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3} \simeq 21$$

Ainsi, environ 21 molécules de dioxyde de carbone sont adsorbables par maille.

CO₂ étant une molécule linéaire, la modélisation par une sphère est peu valide. Une modélisation par un cylindre aurait été plus adaptée.

B.II Propriétés d'adsorption des matériaux poreux

B.II.1 Adsorption sur une surface : modèle de Langmuir

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

Solution : D'après une loi de Van't Hoff adaptée pour l'énoncé, on a :

$$v_{\text{ads}} = k_{\text{ads}}[S]P_A \quad \& \quad v_{\text{des}} = k_{\text{des}}[A_{\text{ads}}]$$

Remarque

La vraie loi de Van't Hoff utilise des concentrations volumiques et non des concentrations surfaciques et une pression.

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

Solution :

$$\theta = \frac{\text{sites occupés}}{\text{tous les sites}} = \frac{\text{sites occupés}}{\text{sites occupés} + \text{sites libres}} = \frac{[A_{\text{ads}}]}{[A_{\text{ads}}] + [S]}$$

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

$$\theta = \frac{K P_A}{1 + K P_A} \quad (1)$$

Solution : A l'équilibre

$$v_{\text{ads}} = v_{\text{des}} \Leftrightarrow k_{\text{ads}}[S]P_A = k_{\text{des}}[A_{\text{ads}}]$$

Or,

$$\theta = \frac{[A_{\text{ads}}]}{[A_{\text{ads}}] + [S]} \Leftrightarrow \theta([A_{\text{ads}}] + [S]) = [A_{\text{ads}}] \Leftrightarrow [A_{\text{ads}}] = \frac{\theta}{1 - \theta}[S]$$

Ainsi :

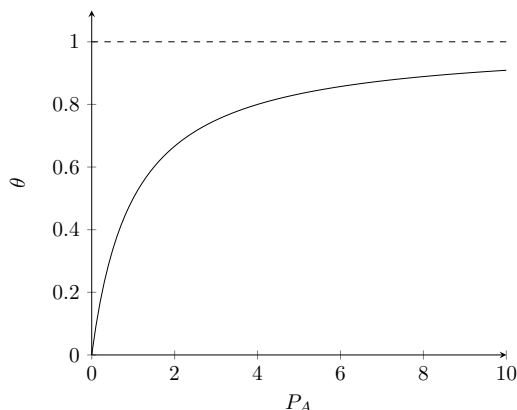
$$\frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}}[S]P_A = \frac{\theta}{1 - \theta}[S] \Leftrightarrow K P_A(1 - \theta) = \theta \Leftrightarrow \theta = \frac{K P_A}{1 + K P_A}$$

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

Solution : L'allure est la même que la fonction $f : x \mapsto \frac{x}{1 + x}$.

- Pour x petit, alors $f(x) \sim x$
- Pour x grand, alors $f(x) \sim 1$.

L'allure est donc la suivante :



De cette courbe, on peut en déduire K la pente à l'origine.

Remarque

Démonstration :

$$\frac{d\theta}{dP_A} = \frac{K(1 + K P_A) - K^2 P_A}{(1 + K P_A)^2} = \frac{K}{(1 + K P_A)^2} \Rightarrow \left. \frac{d\theta}{dP_A} \right|_{P_A=0} = K$$

La différence entre la forme ouverte et fermée se fera sur K , donc la pente à l'origine.

Rapport du jury

Attention à la représentation des isothermes d'adsorption : les graphiques doivent être présentés de façon rigoureuse, même pour une allure de courbe : indiquer les axes et noms des ordonnées et abscisses et faire apparaître les différentes

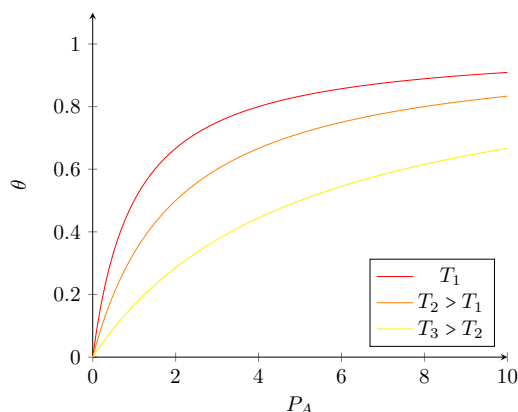
parties de la courbes (pente initiale et plateau final).

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

Solution : Comme K est une constante d'équilibre, alors on peut lui appliquer la loi de Van't Hoff

$$\frac{d \ln(K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$$

Ainsi, si T augmente, alors K diminue.



Rapport du jury

La relation de Van't Hoff a été peu citée pour la détermination graphique de l'enthalpie standard d'adsorption.

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

Solution : On a $\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K) = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ$

Ainsi :

$$\ln(K) = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}$$

En mesurant K à différentes températures et en faisant une régression linéaire de $\ln(K)$ en fonction de $1/T$, on peut déterminer l'enthalpie standard de réaction.

TABLEAU 1 – Enthalpie standard d'adsorption de CO_2 à 300 K pour différents matériaux

Q.58. Commenter les variations des valeurs d'enthalpie standard d'adsorption de CO_2 à 300 K données dans le tableau 1 pour différents matériaux poreux dont les ligands sont représentés dans les figures 13 et 16. En particulier, proposer une explication pour la variation d'enthalpie d'adsorption dans le cas du solide possédant un ligand fonctionnalisé par des fonctions amine.

Solution : On observe que l'enthalpie standard d'adsorption ne dépend que peu du métal, mais dépend fortement du ligand.

Le ligand aminé peut effectuer des liaisons hydrogène avec CO_2 , ce qui augmente alors la force de l'adsorption, donc diminue l'enthalpie standard d'adsorption.

Remarque

Autrement dit, en notant D l'enthalpie de dissociation de liaison, alors :

- Sans amine : $\Delta_r H^\circ \simeq -D_{\text{van der Waals}}$
- Avec amine : $\Delta_r H^\circ \simeq -D_{\text{van der Waals}} - D_{\text{liaison H}}$

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

$$K_A P_A (1 - \theta) = \theta_A$$

$$K_B P_B (1 - \theta) = \theta_B$$

Solution : Adaptons dans un premier temps les notations :

$$K_A = \frac{[\text{A}_{\text{ads}}]}{[\text{S}]P_A} \quad ; \quad K_B = \frac{[\text{B}_{\text{ads}}]}{[\text{S}]P_B} \quad \& \quad \theta = \theta_A + \theta_B = \frac{[\text{A}_{\text{ads}}] + [\text{B}_{\text{ads}}]}{[\text{A}_{\text{ads}}] + [\text{B}_{\text{ads}}] + [\text{S}]}$$

Ainsi,

$$1 - \theta = \frac{[\text{S}]}{[\text{A}_{\text{ads}}] + [\text{B}_{\text{ads}}] + [\text{S}]}$$

- 1ère formule, on utilise $[\text{S}] = \frac{[\text{A}_{\text{ads}}]}{K_A P_A}$:

$$1 - \theta = \frac{1}{K_A P_A} \frac{[\text{A}_{\text{ads}}]}{[\text{A}_{\text{ads}}] + [\text{B}_{\text{ads}}] + [\text{S}]} = \frac{\theta_A}{K_A P_A} \Rightarrow \theta_A = K_A P_A (1 - \theta)$$

- 2ème formule, on utilise $[\text{S}] = \frac{[\text{B}_{\text{ads}}]}{K_B P_B}$:

$$1 - \theta = \frac{1}{K_B P_B} \frac{[\text{B}_{\text{ads}}]}{[\text{A}_{\text{ads}}] + [\text{B}_{\text{ads}}] + [\text{S}]} = \frac{\theta_B}{K_B P_B} \Rightarrow \theta_B = K_B P_B (1 - \theta)$$

Q.60. Exprimer θ en fonction de K_A , K_B , P_A et P_B .

Solution : On a $\theta = \theta_A + \theta_B$, donc on va sommer les deux expressions trouvées précédemment :

$$(1 - \theta)(K_A P_A + K_B P_B) = \theta_A + \theta_B = \theta \Leftrightarrow \theta = \frac{K_A P_A + K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

On retrouve une expression similaire à celle avec un seul gaz.

Q.61. Exprimer la sélectivité α en fonction de K_A et K_B .

Solution : Compréhension des notations :

- x_A est la fraction des sites occupés par A

$$x_A = \frac{\theta_A}{\theta_A + \theta_B} = \frac{\theta_A}{\theta} \quad ; \quad x_B = \frac{\theta_B}{\theta}$$

- y_A est la fraction molaire partielle de A dans le gaz :

$$y_A = \frac{P_A}{P} \quad ; \quad y_B = \frac{P_B}{P}$$

On divise les deux expressions obtenues question **Q.59** :

$$\frac{K_A P_A}{K_B P_B} = \frac{\theta_A}{\theta_B} \Rightarrow \frac{K_A y_A P}{K_B y_B P} = \frac{x_A \theta}{x_B \theta} \Rightarrow \frac{K_A}{K_B} = \frac{x_A y_B}{x_B y_A} = \alpha$$

Q.62. Proposer une interprétation qualitative de la sélectivité α .

Solution : α compare les « rendements » d'adsorption, défini par θ/P , entre A et B :

$$\alpha = \frac{x_A/y_A}{x_B/y_B} = \frac{\theta_A/P_A}{\theta_B/P_B}$$

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

Solution :

- CO_2 / Ar : rayons similaires mais grande différence de polarisabilité.
 CO_2 va alors beaucoup mieux s'adsorber, d'où la grande sélectivité.
- CO_2 / N_2 : même argument.
- CH_4 / N_2 : vraie compétition car CH_4 est plus polarisable mais plus gros, d'où la faible sélectivité
- N_2 / Ar : rayons et polarisabilités proches, donc peu de différences, d'où l'absence de réelle sélectivité.

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

Solution : On observe que le dioxyde de carbone est très adsorbé alors que les autres gaz ne le sont peu. Ainsi, on peut utiliser ces matériaux pour filtrer l'air et capter le CO_2 (objectif de dépollution).

Q.65. Commenter l'évolution de la sélectivité en fonction de la pression pour la séparation $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ donné dans la figure 17. Proposer une explication à cette évolution.

Solution :

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : Cette question est un bilan de cette partie.

- *Commentaire de l'évolution* : On observe que la sélectivité diminue avec la pression totale.
- *Données* : Les deux molécules ont à peu près la même polarisabilité, mais des rayons différents.
- *Explication* : Plus la pression augmente, plus le solide poreux va s'agrandir afin de faire « rentrer » plus de molécules (*un peu comme lorsque l'on fourre un beignet*). On pourra regarder la figure 20.
A basse pression, on a donc majoritairement la forme fermée, ce qui par la question **Q.50** exclut les molécules de méthane et adsorbe le CO_2 . Ainsi, on a une forte sélectivité.
A haute pression, on a majoritairement la forme ouverte donc les deux molécules peuvent s'adsorber (**Q.50**), d'où la faible sélectivité.

B.II.2 Thermodynamique d'adsorption

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

Solution : L'enthalpie libre G est fonction de T , P et N_{ads} , et en adaptant l'expression de la différentielle du cours, on obtient :

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN_{\text{ads}}$$

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

$$d\mu = V_m dP$$

Solution : Par définition du potentiel chimique, on a : $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T}$. Ainsi,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T,n} &= \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) && \text{théorème de Schwarz} \\ &= \frac{\partial V}{\partial n} && \text{car } \frac{\partial G}{\partial P} = V \\ &= V_m \end{aligned}$$

d'où $d\mu = V_m dP$.

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

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

Solution :

$$\begin{aligned} d\Omega &= dG - d(PV) - d(\mu N_{\text{ads}}) \\ &= -SdT + VdP + \mu dN_{\text{ads}} - PdV - VdP - \mu dN_{\text{ads}} - N_{\text{ads}} d\mu && \text{développement} \\ &= -SdT - PdV - N_{\text{ads}} d\mu \\ &= -N_{\text{ads}} d\mu && \text{à } T \text{ et } V \text{ constants} \end{aligned}$$

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

Solution :

$$\begin{aligned} \frac{d\Omega}{dP} &= -N_{\text{ads}} \frac{d\mu}{dP} && \text{question précédente} \\ &= -N_{\text{ads}} V_m && \text{question d'avant} \\ &= -\frac{KP}{1 + KP} N_{\text{max}} V_m && \text{énoncé} \end{aligned}$$

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

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

Solution : On utilise la limite des basses pressions, donc $1 + KP \simeq 1$, d'où :

$$\begin{aligned} \frac{d\Omega}{dP} &\simeq -KN_{\max}V_mP && \text{limite basse P} \\ \Rightarrow \Omega(P) &= -\frac{KN_{\max}V_m}{2}P^2 + \lambda && \text{par intégration ; } \lambda \text{ est une cte} \\ \Rightarrow \Omega(P) &= -\frac{KN_{\max}V_m}{2}P^2 && \text{par la condition à P nulle} \end{aligned}$$

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

Solution : La seule grandeur dépendant de la forme du matériau est le nombre maximal de molécules adsorbables dans le solide $N_{\max}$, d'où :

$$\Delta\Omega^{(\text{ouvert-fermé})} = \Omega^{(\text{ouvert})} - \Omega^{(\text{fermé})} = -\frac{KV_mP^2}{2}(N_{\max, \text{ouvert}} - N_{\max, \text{fermé}})$$

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

Solution : Vu que $N_{\max, \text{ouvert}} > N_{\max, \text{fermé}}$, alors pour toute pression, $\Delta\Omega^{(\text{ouvert-fermé})} < 0$. Il vient alors deux cas :

- Si $\Delta G_{\text{matériau}}^{(\text{ouvert-fermé})} < 0$, alors $\Delta\Omega_{os}^{(\text{ouvert-fermé})} < 0$, et il n'y aura pas de changement de signe.
- Si $\Delta G_{\text{matériau}}^{(\text{ouvert-fermé})} > 0$, alors $\Delta\Omega_{os}^{(\text{ouvert-fermé})}$ peut changer de signe, donc ce matériau va alors passer d'une forme à l'autre (de la forme fermée à la forme ouverte).

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

Solution :

- Pour CO_2 , on observe tout d'abord la saturation de la forme fermée, puis à 2 bar l'ouverture du matériau menant à la plus grande adsorption.
- Pour CH_4 , on observe que la forme fermée. Cela s'explique car K (la pente à l'origine) est petit donc on est pas monté assez haut en pression pour voir ce phénomène. Pour CO_2 , K est très grand, donc on a pu voir ce changement de forme.

Q.74. En utilisant les isothermes de la figure 19, commenter l'évolution globale de la quantité de CH_4 adsorbée en fonction de la température.

Solution : On observe que plus la température augmente, moins on adsorbe. Cela est cohérent avec la question **Q.56** : plus la température augmente, plus K diminue, ce qui est bien observé ici.

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

Solution :

- Pour les isothermes de 183 K à 213 K, on a un changement de forme fermé-ouvert qui s'opère, ceci est visible avec le saut abrupt de quantité adsorbée vers 1-2 bar.
Ce saut s'effectue à des pressions différentes, comme prévu par le diagramme de la figure 20.
- Pour les isothermes de 250 K à 298 K, seule la forme ouverte est présente, d'où l'absence de saut.

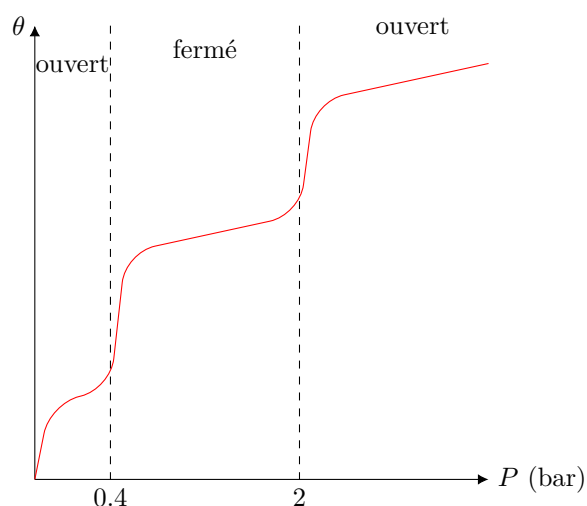
Q.76. Prédire l'allure de l'isotherme d'adsorption à 230 K pour le même matériau.

Solution : D'après la figure 20, le matériau a :

- la forme ouverte de 0 à 0.4 bar ;
- la forme fermée de 0.4 à 2 bar ;
- la forme ouverte de 2 bar à 6 bar.

Remarque

On observe aussi ce double changement dans l'isotherme à 213 K.



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

Solution :

- On est à la frontière entre ouvert et fermé (donc à l'équilibre), donc $\Delta\Omega_{os}^{(\text{ouvert-fermé})} = 0$.
- De plus, on est à pression nulle, donc $\Delta\Omega^{(\text{ouvert-fermé})} = 0$, d'après son expression de la question 70.
- Ainsi, on a $\Delta G_{\text{matériau}}^{(\text{ouvert-fermé})} = 0$, on a donc des informations sur le matériau. T_0 correspond à la température de changement de forme entre la forme fermée et la forme ouverte.
C'est cohérent avec la figure 19. On a un seul saut pour 198 K et deux sauts pour 213 K, donc T_0 est bien compris entre 198 et 213 K.

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

Solution : C'est un phénomène d'hystérésis, qui montre que la forme ouverte est métastable à basse pression.

Autrement dit, lors de l'isotherme d'adsorption, on « remplit » le matériau, ce qui pousse le matériau de passer de la forme fermée à la forme ouverte. Alors que lors de la désorption, le vide « tire » les molécules sans vraiment affecter le matériau, donc cela laisse le matériau sous sa forme ouverte.
