

Partie I. Le diazote : de l'air au laboratoire

A. Découverte et détermination de la composition de l'air

1). La composition de l'air a été découverte par Lavoisier en 1775 (fin du XVIII^e siècle).

• Oxygène → air déphlogistiqué (nommé par Joseph Priestley)

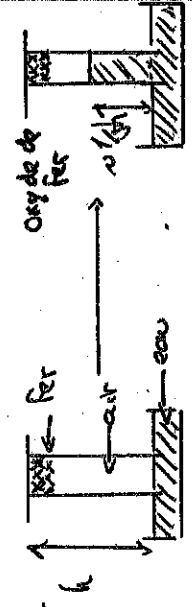
Aute →

- La nomenclature azote / oxygène vient de Lavoisier avec
 - * azote : "a" privatif → "privé de vie"
 - * "zote" vivant
 - * oxygène : "oxy" : acide → "capable de créer des acides"
 - * "gène" : qui crée

• N désigne le mot latin Nitrogenium

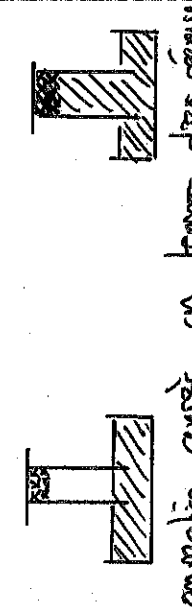
2) a)

En présence d'air exp1



On a consommé après un temps d'expérience un long d'environ 1/5 de la hauteur de la colonne pour réaliser la corrosion du fer

En présence d'O2 exp2



On a consommé après un temps d'environ 1/5 de la hauteur de la colonne

b) Expérience 2 : Elle montre que :

- le dioxygène est responsable de l'oxydation.
- lorsque le dioxygène est consommé, il est remplacé par l'eau
- l'air qui montre que le fer n'est pas limitant.

Expérience 1 :

- permet de remonter à la part relative en O2 dans l'air

c) On va passer qu'on a affaire uniquement à une oxydation sèche du fer

$$2 \text{Fe(s)} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \text{(g)} = \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{(s)}$$

Afin de déterminer la composition de l'air, on va supposer :

- O2 / N2 sont des GP s $\Rightarrow V_m = 22.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- air n'est composé que de O2 et N2

% volumique

$$\frac{\% \text{O}_2 = \frac{V_0 - V_f}{V_0}}{\% \text{O}_2 (\text{O}) = 1 - \frac{\% \text{N}_2 (\text{O})}{\% \text{O}_2 (\text{O})} = \frac{V_f}{V_0}}$$

V_f : Volume final de gaz dans

V_0 : Volume initial de gaz dans l'appareil

% massique :

$$\% \text{m} (\text{O}) = \frac{V_m (V_0 - V_f) M(\text{O}_2)}{\rho V_0}$$

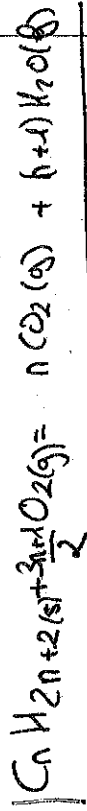
ρ : densité de l'air

Eg : on peut proposer la pesée du fer dans :

d) Pour optimiser l'expérience, il faut :

- travailler à température constante
- prendre un tube de section étroite
- limiter les échanges air-eau en fermant la partie externe du cristalliseur

3) Chimie :



avec $n \in [19; 32]$

B. Obtention industrielle de N_2

5) À partir des données, on a

$$w(N_2) = 75.52$$

$$w(O_2) = 23.19$$

d'où

$$x(N_2) = \frac{w(N_2)}{M(N_2)}$$

$$\frac{w(N_2)}{M(N_2)} + \frac{w(O_2)}{M(O_2)}$$

$$AN: x(N_2) = 78.85\%$$

À pression atmosphérique,

$$T_{liq}(P_{atm}, x(N_2)) \approx 80 K$$

À $P = Sbar$, on va interpoler linéairement à partir des valeurs à 4 bar et 6 bar

$$T_{liq}(4bar, 0.78) \approx 94 K$$

$$T_{liq}(6bar, 0.78) \approx 99 K$$

$$d'où T_{liq}(Sbar, 0.78) \approx \frac{T_{liq}(6bar, 0.78) - T_{liq}(4bar, 0.78)}{6 - 4} \times (S - 4)$$

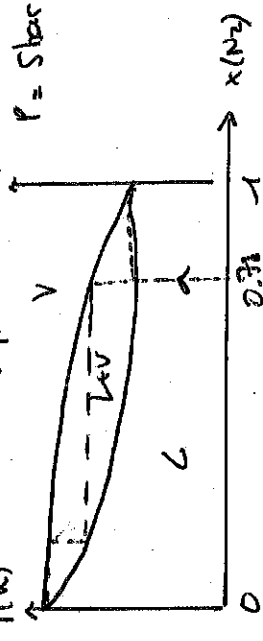
$$+ T_{liq}(4bar, 0.78)$$

$$AN: T_{liq}(Sbar, 0.78) = 96.5 K$$

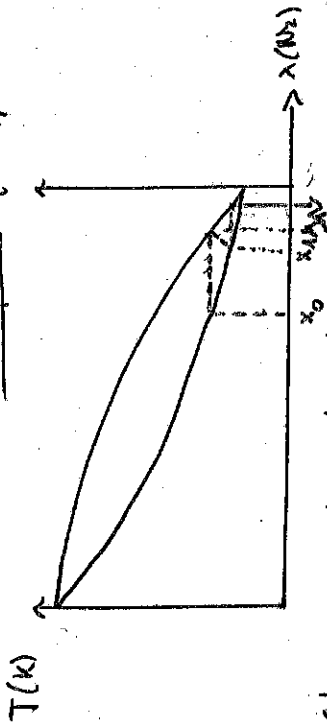
6) Reflux total \Leftrightarrow distillation fractionnée en double étage

\Leftrightarrow on récupère O_2 pur dans le résidu

N_2 pur dans le distillat



Il existe aussi le reflux partiel (en système ouvert)



Cela correspond à la situation où le débit de gaz renvoyé en tête de colonne \neq débit de gaz renvoyé en production ($x_1 \neq x_2$)
On a en général une meilleure production mais une pureté plus faible

7) Il existe :

- perméation gazeuse basée sur la différence des coefficients de diffusion N_2, O_2, \dots au travers d'une membrane.
- PSA: Pressure Swing Adsorption basée sur la différence d'adsorption de N_2 et O_2 sur le charbon actif

8) Procédé Haber-Bosch

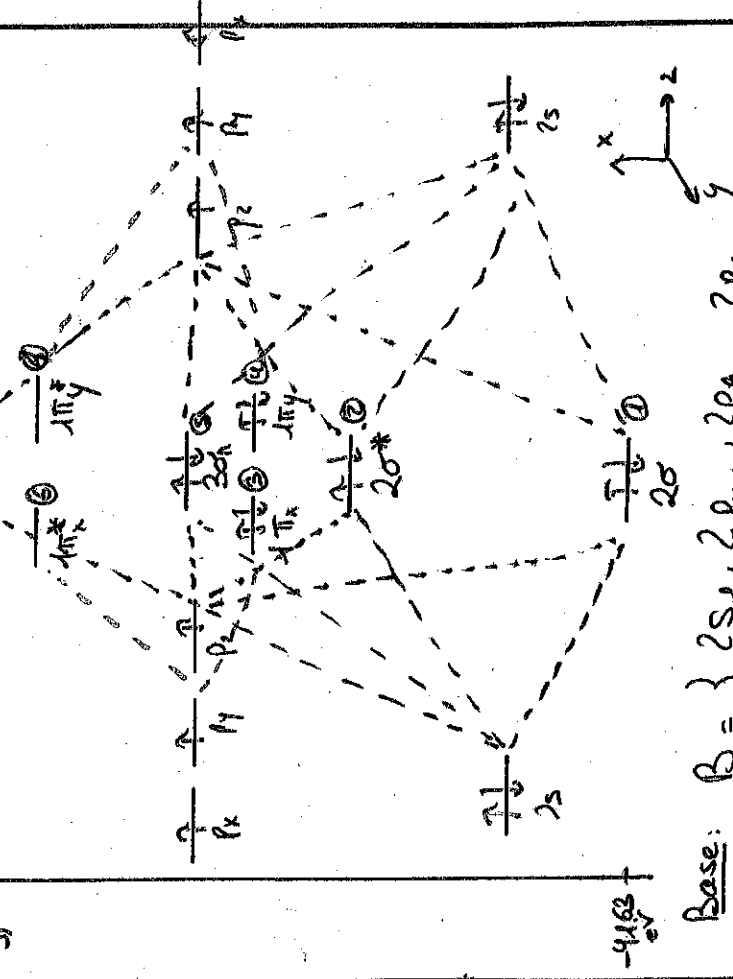


Produits:

- Synthèse nitrato d'ammonium (engrais, ...)
- Synthèse acide nitrique - Procédé Ostwald

C. Modélisation de la molécule de N_2

g) $E(eV)$











Base: $B = \{ 2s_1, 2p_{x1}, 2p_{y1}, 2p_{z1}, 2s_2, 2p_{x2}, 2p_{y2}, 2p_{z2} \}$

On ne place pas les orbitals $1s$ ni

Principes:

- Born-Oppenheimer
- Approximation orbitale
- Méthode CLOA
- Interaction \Rightarrow recouvrement \Rightarrow même symétrie
- \Rightarrow Niveau d'énergie proche
- N_2 est un diatomique corréle.

10) On a:

Orbitale	Liant	Symétrie	Nom
	L	σ	2σ
	A_2	σ	$2\sigma^*$
	A_2	π	$1\pi_x$
	A_2	π	$1\pi_y$
	L	π	$1\pi_x^*$
	L	π	$1\pi_y^*$
	N_2	σ	$3\sigma_n$
	A_2	σ	$3\sigma^*$

$$11) [E_{\text{tot}}] = (1\sigma)^2 (1\sigma^*)^2 (2\sigma)^2 (2\sigma^*)^2 (1\pi_x)^2 (1\pi_y)^2$$

$$(3\sigma_n)^2$$

- 12) On a des informations sur :
- la stabilité du diatome
 - le magnétisme (diamagnétique ici)
 - états excités électroniquement

13) On a

$$\left. \begin{array}{l} d(N_2) = 203 \text{ pm} \\ 2r(N) = 2 \times 74 = 148 \text{ pm} \end{array} \right\} N_2 \text{ a un caractère triple liaison}$$

- 14) N_2 est "molle" chimiquement, on peut donc le considérer comme un gaz avec aucun forme d'interactions inter-moléculaires ($\mu = 0$, peu polarisable, ...)

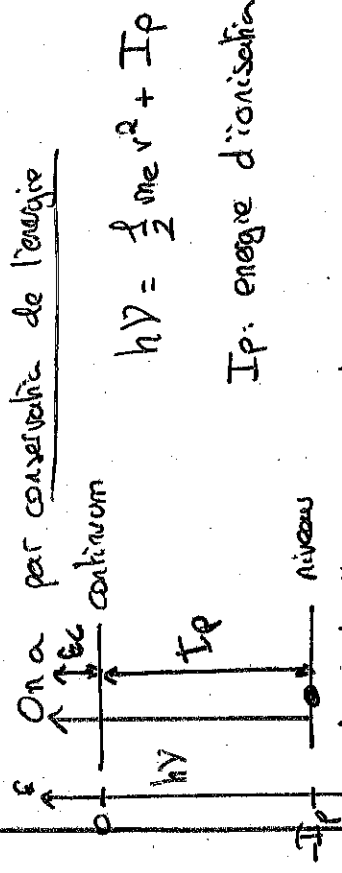
- 15) N_2 a une triple liaison (dur à briser) et est apolaire \Rightarrow peu réactif

Il peut être employé en spatiale marquée pour créer une atmosphère molle (chlore Cl_2 , H_2O , ...)

D. Analyse du diatome gazeux et de composés azotés par différentes spectroscopies

16. La spectroscopie photoélectronique consiste à irradier des molécules* par un rayonnement UV dans le but de ramener aux niveaux d'énergie des orbitales moléculaires occupées

* en phase gazeuse



Ip : énergie d'ionisation

Avec le théorème de Koppmans, on a

$$|E_{n,l,m}| = -Ip$$

Lors de la détection, on mesure le "temps de vol" des électrons produit. Sachant que l'on connaît la distance L de parcours, on ramène à leur vitesse d'éjection

$$v = \frac{L}{\text{tof}}$$

À chaque vitesse, on associe un nombre d'électrons frappant le détecteur chaque seconde

17) On a

$$\begin{array}{lcl} 15.58 \text{ eV} & : & 3\sigma \\ 16.69 \text{ eV} & : & 1\pi_x / 1\pi_y \\ 18.76 \text{ eV} & : & 2\sigma^* \end{array}$$

En regardant par niveau d'énergie croissant (moins profond \rightarrow plus profond) et densité d'électrons décroissante.

18) Structure fine est liée au caractère liant des orbitales $\{1\pi_x, 1\pi_y\} \Rightarrow$ on a alors accès à la structure fine vibrationnelle

On lit $\Delta E \approx 2.3 \text{ eV}$ entre deux niveaux vibrationnels

Loi de Morse:

$$\Delta E = h\nu = h \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\Rightarrow k = \mu \left(\frac{\Delta E}{h} \right)^2 = \frac{m(N)}{2} \left(\frac{\Delta E}{h} \right)^2$$

A.N: $k = 136 \times 10^3 \text{ N.m}^{-1}$ on le voit à justifier

19) La molécule est centrosymétrique \Rightarrow On peut proposer le Raman.

20) On a $\sigma_{\text{exp}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

A.N: $\sigma_{\text{exp}} = 1279.517 \text{ m}^{-1}$
 $= 12.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$

On a alors $\sigma_{\text{exp}} \gg \sigma$ ($\sigma_{\text{exp}} \sim 10^3$)
 Le résultat n'est pas cohérent, on trouve une valeur plus grande. d'un facteur 10. Cela pourrait s'expliquer par des processus d'ionisation de H_2^+ par exemple \Rightarrow une liaison en apparence plus forte

21) On a $|N \equiv N - \bar{O}|$ Formule de Lewis de l'oxyde de diazote

On a:
 - calculé le nombre d'électrons valentaire $2 \times 5 + 6 = 16e^-$
 - on place les atomes puis les liaisons simples.
 - on complète avec les $12e^-$ restant pour satisfaire la règle de l'octet

Par le modèle VSEPR, on a N_2O est de géométrie AX₂ c'est-à-dire linéaire

22) En écrivant les formes mésomères $[N \equiv N^+ \leftrightarrow \bar{O} \leftrightarrow N \equiv N^+]$
 La liaison N-N a un caractère entre $N \equiv N$ et $N \equiv N \Rightarrow$ approximativement $k \Rightarrow$ absorbent de 0

23) On a des transitions de l'ordre $\sim 0.5 \text{ cm}^{-1}$. Ceci correspond à des transitions rotationnelles (structure fine du spectre vibrationnel)

24) À partir de la quantification en énergie, on a

$$E_J = \frac{h^2}{2\mu r^2} J(J+1)$$

avec niveau J dégénéré $(2J+1)$ fois

À partir de MB, on a la distribution en population du niveau J / fondamental:

$$\frac{N_J}{N_0} = g_J e^{-\alpha J(J+1)} \quad \alpha = \frac{h^2}{2\mu d^2 k_B T}$$

$$g(J) = 2J+1$$

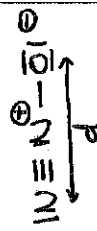
On cherche N_J maximal $\Rightarrow \frac{dN_J}{dJ} = 0$

$$\Rightarrow \frac{d}{dJ} (N_J) \Big|_{J_{\max}} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{2}{2J_{\max}+1} - \alpha(2J_{\max}+1) = 0$$

$$\Rightarrow J_{\max} = \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{2} = \frac{2\mu d^2 k_B T}{h^2} - \frac{1}{2}$$

A.N.: Par le protoxyde d'azote, on approxime d par



$$d \sim 2R(N) + d(N \equiv N)$$

$$\sim 74 \times 2 + 109 \sim 237 \text{ pm}$$

(Ce qui est en accord avec la littérature où

$$d = d(N \equiv N^{\oplus}) + d(N^{\oplus} - \bar{O}^{\ominus})$$

$$= 112.6 \text{ pm} + 118.6 \text{ pm} = 231.2 \text{ pm})$$

d'où $J_{\max} \approx [23.98] \neq 1 = 24$

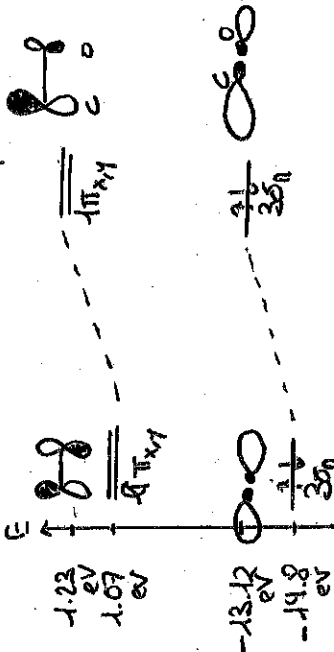
Rg: Plutôt en accord avec la figure 5. Bon ord.

2S) Effet de serre résulte de l'absorption d'une partie du Spectre IR émis par la Terre.
Le protoxyde d'azote dispose d'un moment dipolaire $\vec{\mu}$ permanent non nul. Il est donc actif en IR.

On peut citer H_2O , CO_2 , CH_4 , ...

E: Diazo et autres ligands azotés

26). On se limite à la MO/BF pour le raisonnement



N_2 puisque N_2 et CO sont isoélectroniques

On a N_2/CO deux ligands à priori donneurs π -accepteurs. Cependant, CO sera en meilleur donneur car - sa MO est plus haute en énergie - densité plus forte sur le carbone

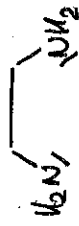
Par le caractère π -accepteur,

- la BV de N_2 est plus basse en énergie
- la densité est plus importante sur le C de CO

On ne peut conclure précisément puisqu'on a antagonisme entre les arguments, ce sera au cas par cas.

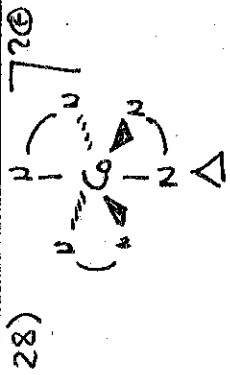
On aurait interaction avec N_2 de métaux de transition principalement / plutôt de bas degré d'oxydation (Pt, Pd, ...)

27) En Lewis:



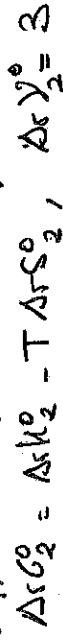
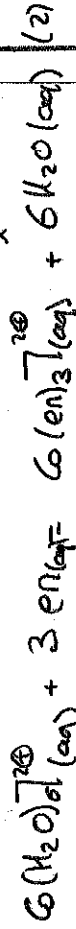
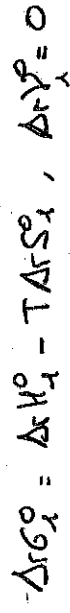
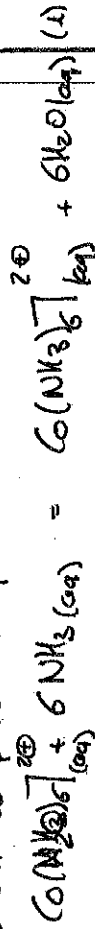
Ce ligand est bidentate, il peut se lier par les 2 azotes (ONL)

Il peut être possiblement portant dans les clusters

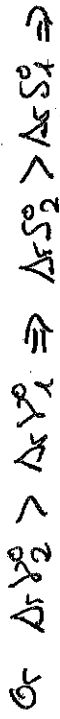


Δ - triéthylène diamine cobalt (II)

29) On compare les équilibres suivant



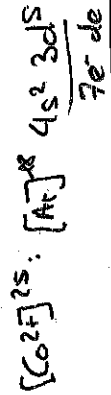
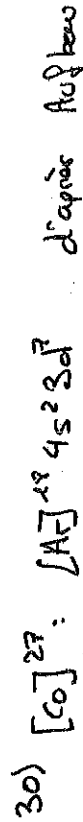
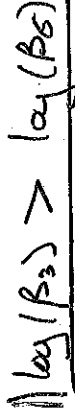
Puisque les deux équilibres considèrent la formation / dissociation de liaisons Co-OH₂ / Co-N en même nombre et de nature similaire, on peut considérer $\Delta r H_1^\circ \approx \Delta r H_2^\circ$.



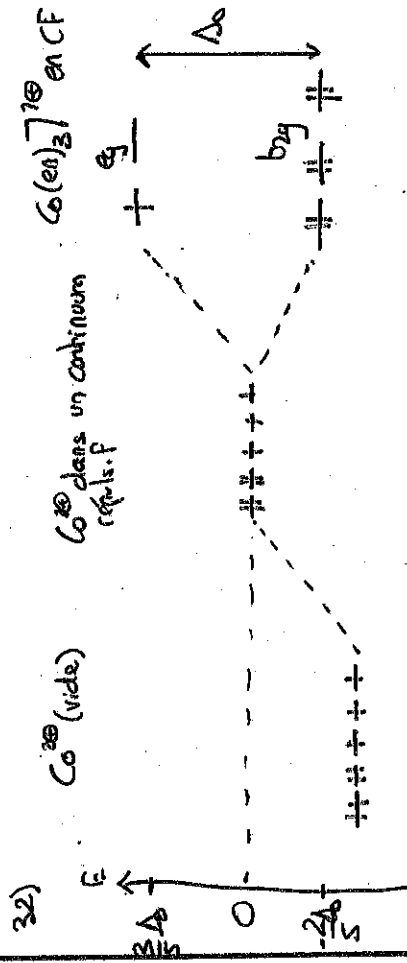
L'équilibre (2) est plus favorisé dans le sens direct que (1) pour des raisons entropiques

Cet effet s'appelle l'effet chélate

Les données confirment cela car



31) On peut les distinguer avec la différence de susceptibilité magnétique $[Co(en)_3]^{2+}$ sont des complexes bas spin / champ fort. donc
 $\rightarrow [Co(en)_3]^{2+}$ est diamagnétique ($S=0$)
 $\rightarrow [Co(en)_3]^{2+}$ est paramagnétique ($S=1$)

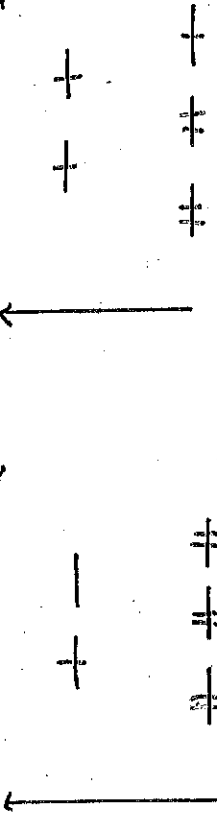


• vide \rightarrow milieux réguliers, symétrie \rightarrow ligands, répulsion symétrique ok
 • Δ_0 : énergie champ cristallin sphérique

33) On a

Champ fort
Bas spin $S = \frac{1}{2}$

Champ faible
Haut spin $S = \frac{3}{2}$



$\Delta_0 < P$

• $\Delta_0 > P$
 • P: énergie d'appariement

34) Calcul de l'énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC):

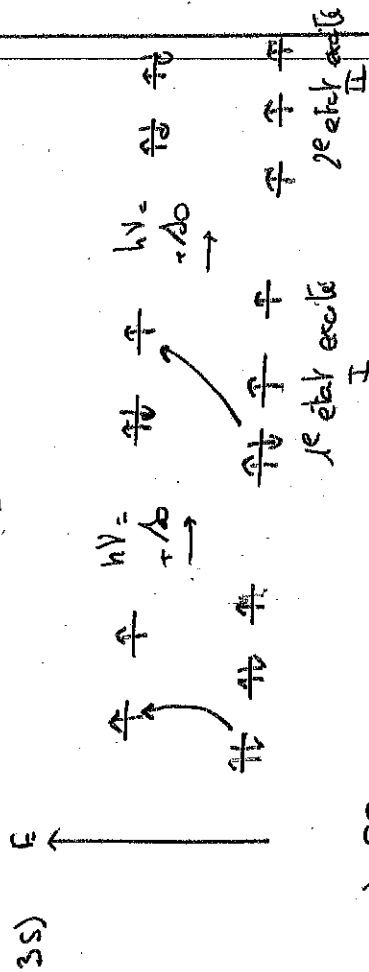
$$ESCC_{CF} = -\frac{2}{5} \Delta_0 \times 6 + \frac{3}{5} \Delta_0 + P = P - \frac{9}{5} \Delta_0$$

$$ESCC_8 = S \times \left(-\frac{2}{5}\right) \Delta_0 + 2 \times \frac{3}{5} \Delta_0 = -\frac{4}{5} \Delta_0$$

$$\text{Complexe } G(\text{II}) = CF \Leftrightarrow \Delta ESCC = ESCC_{CF} - ESCC_8 > 0$$

$$\Leftrightarrow -\Delta_0 + P > 0 \Leftrightarrow \Delta_0 < P$$

$G(\text{II})$ est donc de spin $S = \frac{1}{2}$



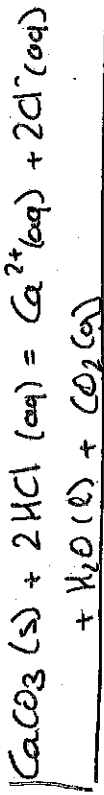
$$\Leftrightarrow \left. \begin{aligned} ESCC_I &= +\frac{1}{5} \Delta_0 \\ ESCC_{II} &= +\frac{6}{5} \Delta_0 \end{aligned} \right\}$$

$$\Leftrightarrow \left\{ \begin{aligned} \overline{\Delta ESCC_I} &= ESCC_I - ESCC_8 = \Delta_0 & \text{1e transition} \\ \overline{\Delta ESCC_{II}} &= ESCC_{II} - ESCC_8 = 2\Delta_0 & \text{2e transition} \end{aligned} \right.$$

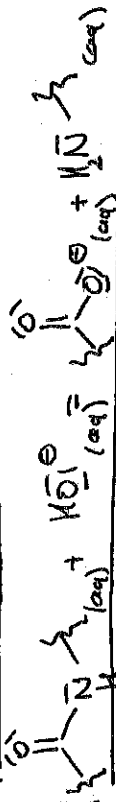
Partie II: Exploitation d'un produit naturel: la chitine

A Extension et structure de la chitine des carapaces

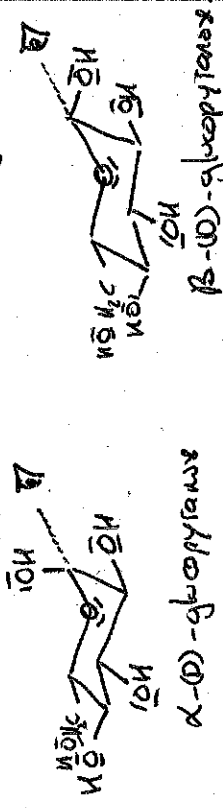
36) Déacétylation, équation de réaction:



37) Équation de réaction:



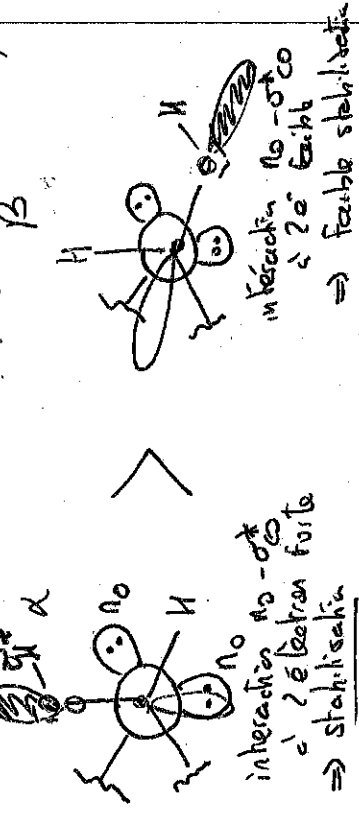
38) Le monomère de la cellulose est le glucose



On peut invoquer deux effets déterminants la stabilité

- effet stéréoelectroniques
- effet stérique

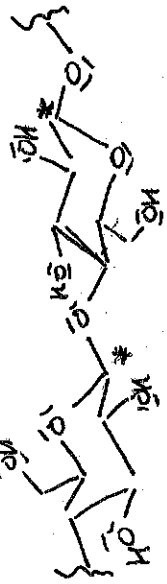
Effet stéréoelectroniques: En projection de Cram,



Effet stérique: Règle de Barton ⇒ groupement équatorial favorisé ⇒ $\beta > \alpha$

Dans le cas du D-glycopyranose, l'empile avec $\beta > \alpha$

39)



* Carbones anomériques

On a des carbones anomériques de stéréochimie β

40) Il s'agit d'une fonction acétal. Il s'agit d'une condensation de fonction hémiacétal et d'alcool.

En vocabulaire de biochimiste, on parle de:

- liaisons O-glycosidiques
- condensation glycosidique.

41) Les liaisons intermoléculaires sont des liaisons hydrogènes d'une énergie de l'ordre de $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

42) La structure qui présente la meilleure cohésion serait celle avec le plus d'interaction intermoléculaires. La structure α est donc la plus stable.

43) On parait à priori les distinguer au IR car les liaisons H étant différentes, le décalage des bandes sera différent pour certains modes -O-H

B. Transformation de la chitine en chitosane

B.1. Désacétylation en milieu alcalin

$$44) \text{PD} \approx \frac{\text{No-N}}{\text{No}}$$

45) Equation différentielle du 1^{er} ordre à coefficient constant $\frac{dN}{dt} = -kN$

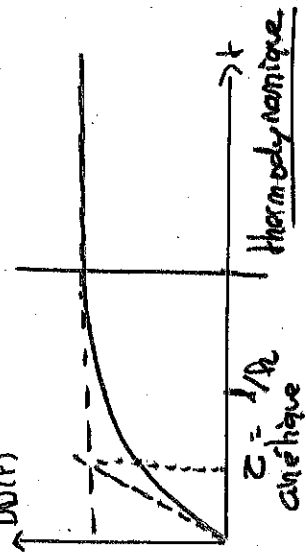
qui admet pour solution avec $N(t=0) = N_0$:

$$N(t) = N_0 e^{-kt}$$

On a alors $DD = 1 - e^{-kt}$

46) Le modèle cinétique semble être en accord avec les données expérimentales. Si on regarde l'écart des points expérimentaux avec la régression.

47) On peut tirer deux types d'informations comme montré ci-dessous:



On peut dresser le tableau suivant:

$C(\text{mol/L})$	τ (min)	k (s^{-1})	DD (+∞)
8	~ 75	2.2×10^{-4}	40%
10	~ 60	2.8×10^{-4}	46%
12	~ 15	1.1×10^{-3}	55%

48) k est calculé à partir $1/2$ de 47) (cf tableau). L'expérience est basée sur la détermination de l'ordre en K^+ . On voit que $k = f([K^+])$, on peut essayer d'en déterminer l'ordre apparent: $k = k_1 [K^+]^{\alpha}$

$$\Rightarrow \ln(k) = \ln(k_1) + \alpha \ln([K^+])$$

Reydon: On trouve $P = 0.83$ avec $k = 0.4$
 $k_1 = 7.35 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 l'écart au modèle cinétique doit s'expliquer par la grosse incertitude dans l'estimation de k .

B2. Catalyse par transfert de phase

49) Q^+ est un catalyseur de transfert de phase car:

- il peut former une paire intime avec KO^+ ce qui permet par le biais de ses propriétés lipophiles de faire passer KO^+ en phase organique. Cette augmentation de la concentration en KO^+ (org) augmente la cinétique de désamidification ($v \propto [KO^+]$)
- il forme une paire lâche avec KO^+ permettant par le biais de ses propriétés hydrophiles de passer en phase aqueuse

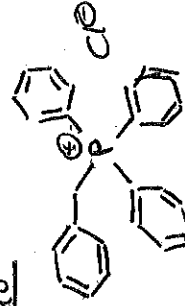
50) Q^+ doit être à la fois hydrophile / hydrophobe

Pour cela, il faut que:

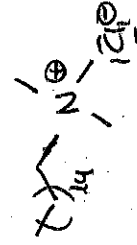
- Q^+ soit chargé
 - Q^+ possède de longues chaînes carbonées
- En général, on emploie des sels d'ammonium ou de phosphonium quaternaires

51) Formules de Lewis:

BTP



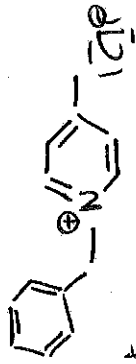
CTTA:



TEBA



BPC:



Caractéristiques:

- chaînes carbonées
- N/P quaternaire et caténique

S2) Par rapport au Ténan, on a une efficacité $e \left(\frac{DD(cate)}{DD(\phi cate)} \right)$ de:

	BTPP	CTMA	TBPA	BPC
e	2.4	2.1	2.0	1.8

Meilleur CTP \Rightarrow - meilleur affinité avec le milieu apolaire
 - formation d'une paire plus lâche avec le contre-ion.

Le BTPP répond le mieux à ces attentes en terme de longueur de chaîne carbonée et nombre de la charge (P charge plus diffuse).

S3) À partir des données sur Benzène/Toluène / o-xylène, on voit que DO ne dépend pas du moment dipolaire.

L'augmentation de DO est principalement liée à l'augmentation de la permittivité relative du solvant suivant

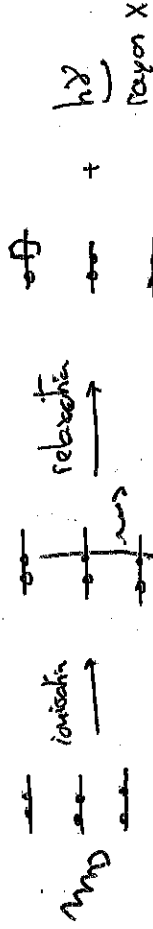
	1,2-dichloro- -méthane	chloroforme
ϵ_r	9.4	9.8
DO	2.4	2.4

Ceci est en accord avec Fig. 9 qui montre que l'ECD d'attaque de H_2O sur l'amide va dépendre de la concentration en H_2O libre en phase organique.

Or, plus la paire d'ion se dissocie, plus $[H_2O]_{org}$ en phase organique sera élevée

B3. Suivi de la désacétylation par DLX

seu $CuK\alpha$ est une notation de spectroscope aux rayons X qui signifie que le photon de longueur d'onde $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ résulte d'une transition électronique d'un électron de haute énergie vers un trou au niveau n-1. sur des atomes de Cu préalablement ionisé



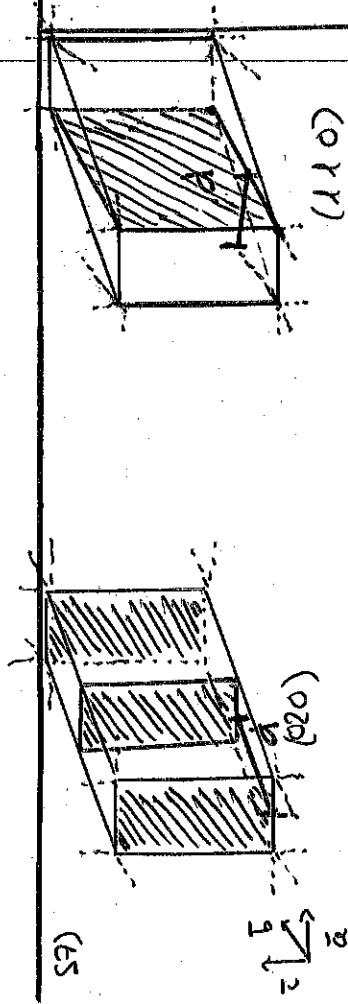
Rq: ce sont les notations de Siegbahn

S5) Dans une interprétation de type Bragg, l'existence de pics nécessite la présence de plans, périodiques par translation. constituant des familles de plan dit plans de Miller / plans réticulaires caractérisés par trois nombres (h, k, l).

S6) d: distance entre deux plans réticulaires appartenant à une même famille.

λ : longueur d'onde du rayonnement X

θ : la moitié de l'angle de diffraction



58) La maille fait $2d = 18 \text{ \AA} = 1800 \text{ pm}$ sur (010)
On mesure 0.7 cm pour une largeur hydrogène
alors que $2d$ correspond à 5.4 cm

On estime alors que la largeur fait $\sim 233 \text{ nm}$
Réglé: Dans la littérature, on trouve des valeurs entre
de 250 nm , on obtient le bon ordre de grandeur.
- on peut difficilement faire une estimation plus
précise sur le temps imparté.

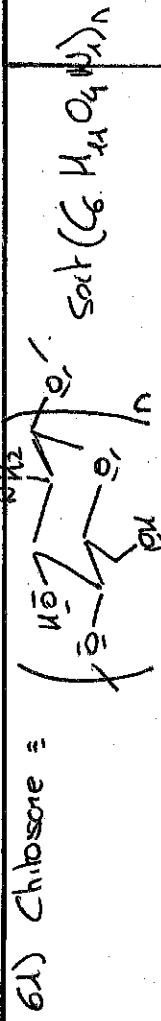
59) D'après la loi de Bragg

$$2d \Rightarrow \sin(\theta) \rightarrow \sin(\theta) < \frac{\lambda}{2} \Rightarrow d \lambda$$

La désaturation permet de rapprocher les chaînes
entre elles (perte d'un groupement latéral excomitant)

60) Utilisation du chitosane en catalyse hétérogène

- Arguments usuels:
- récupération
 - robuste
 - possibilité d'empioiement



$$M(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}) = 161 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{On a alors } \frac{\%m(\text{C})}{\%m(\text{H})} = \frac{M(\text{C})}{M(\text{H})} \sim 49.7\%$$

$$\frac{\%m(\text{N})}{\%m(\text{H})} = \frac{M(\text{N})}{M(\text{H})} \sim 8.7\%$$

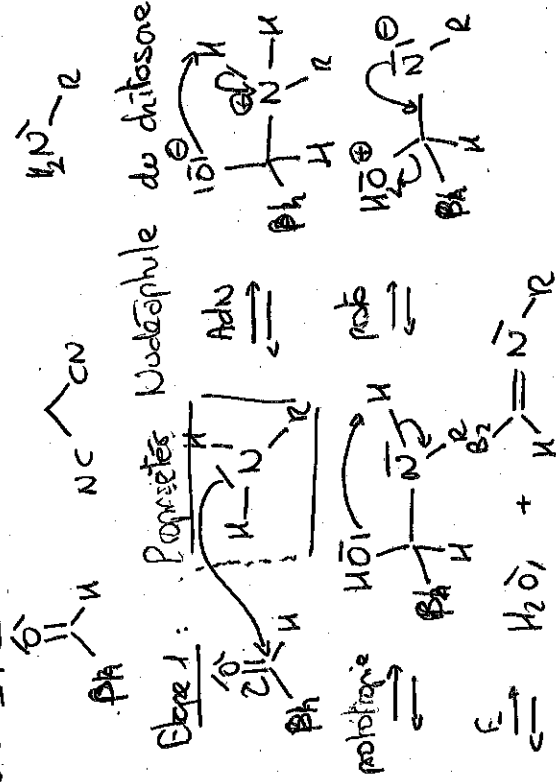
$$\frac{\%m(\text{O})}{\%m(\text{H})} = \frac{M(\text{O})}{M(\text{H})} \sim 39.8\%$$

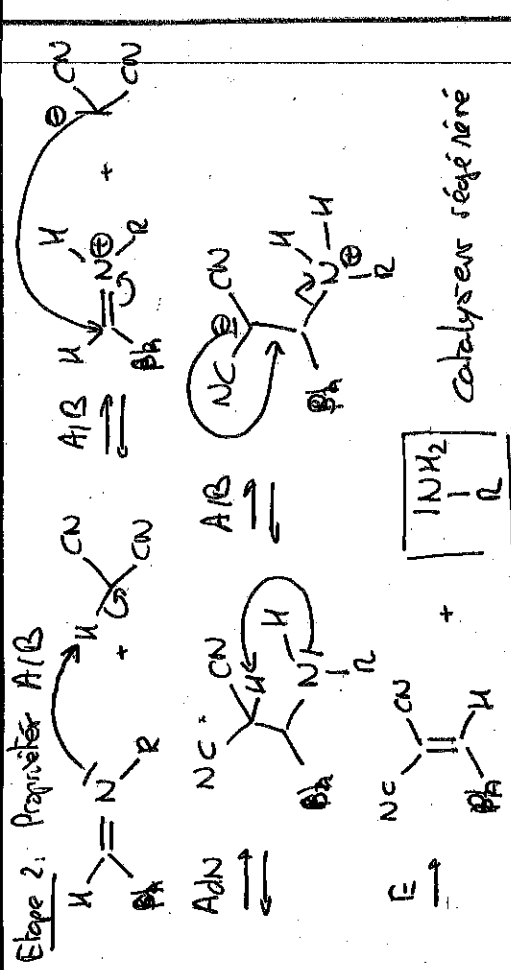
$$\frac{\%m(\text{H})}{\%m(\text{H})} = \frac{M(\text{H})}{M(\text{H})} = 6.8\%$$

On retrouve les bons ODe

62) On a $\%m(\text{N})$, $\%m(\text{C})$ qui augmentent relativement
à une baisse $\%m(\text{H})$ et $\%m(\text{O})$. Ces variations
doivent être du à l'adsorption de composés
organiques sur le catalyseur solide.

63) Proposition de mécanisme:





64)
$$\frac{1}{\alpha} = \frac{n}{n_{\max}} = \frac{n_{\text{prod}} \times 10^3}{n_{\text{prod}}}$$
 avec $n_{\max} = 10^{-3} \text{ mol/L}$

65) Interêt:

- Fait rapidement
- Réaction extrêmement rapide
- Températures faibles
- Facilement recyclable sans perte d'efficacité

66) Composés organométalliques liant des métaux
à clusters métalliques à des ligands organiques
pour former des structures solides ont
une activité réactive.

67) Les résultats expérimentaux sont en accord avec le mécanisme proposé puisque le cycle phényl est greffé de groupe électro attracteur, plus on augmente son caractère mesomère attracteur, plus le carbone est électrophile.
De ce fait, la réduction de l'aldéhyde est exothermique dans le cas des groupements électro attracteurs.

68) Réaction respect plusieurs critères de la chimie verte:

- Rendement élevé → Meilleur rendement énergétique
- Faible température → Catalyse
- Catalyse → Economie d'atome
- Faible perte aléatoire → Solvants et auxiliaires peu polluants
- Solvant peu toxique/polluant →