



MINISTÈRE
DE L'ÉDUCATION
NATIONALE

EAE PHC 1

SESSION 2018

AGRÉGATION CONCOURS EXTERNE

Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : CHIMIE

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence, si cela conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.

NB : *La copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.*

Tournez la page S.V.P.

A

I N F O R M A T I O N A U X C A N D I D A T S

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAE	1500B	101	0386

Des ressources naturelles pour la chimie

Provenant du monde végétal, minéral ou animal, de nombreuses substances naturelles sont utilisées en chimie, tant au niveau du laboratoire que dans l'industrie. Des espèces sont ainsi extraites de la nature pour remplacer, par exemple, des espèces provenant de la pétrochimie dans les synthèses organiques et former des produits ou matériaux dits « bio-sourcés » quand les matières premières sont issues de la biomasse. La substitution des matières premières fossiles utilisées par l'industrie contribue à réduire la dépendance vis-à-vis des approvisionnements pétroliers, mais surtout les impacts environnementaux.

Par ailleurs des transformations chimiques qui ont lieu spontanément et dans des conditions douces dans la nature, font aussi l'objet d'importantes recherches actuelles par les chimistes pour tenter de reproduire ces procédés de fabrication efficaces. « Contrairement à la révolution industrielle, la révolution du biomimétisme ouvre une ère nouvelle qui ne repose pas uniquement sur ce que nous pouvons prendre de la nature mais sur ce que nous pouvons en apprendre »¹.

Le sujet traite de quelques aspects de cette thématique, à travers l'étude des propriétés de molécules naturelles, de leurs extractions à leurs utilisations au laboratoire. Il comporte deux parties indépendantes :

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

- A. Découverte et détermination de la composition de l'air
- B. Obtention industrielle du diazote pur
- C. Modélisation de la molécule de diazote
- D. Analyse du diazote gazeux et de composés azotés par différentes spectroscopies
- E. Diazote et autres ligands azotés

Partie 2. Exploitation d'un produit naturel : la chitine

- A. Extraction et structure de la chitine des carapaces
- B. Transformation de la chitine au chitosane
- C. Utilisation du chitosane en catalyse hétérogène

Certaines questions ouvertes nécessitent de développer des démarches en autonomie ; leur part dans le barème prend en compte la durée nécessaire à leur résolution. Certaines questions nécessitent l'attribution de valeurs ou d'ordres de grandeur non fournis dans les données car faisant partie des connaissances attendues d'un futur enseignant de chimie.

L'importance de la communication écrite pour un futur enseignant conduit à exiger de la clarté dans la présentation, la rédaction et le tracé des schémas. La concision dans les réponses et la rigueur dans le vocabulaire scientifique sont des qualités prises en compte dans l'évaluation.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur ou une imprécision dans l'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

¹ *Biomimétisme Quand la nature inspire des innovations durables.* Janine Beyfus. Rue de l'échiquier. 2011

Partie 1. Le diazote : de l'air au laboratoire

Le diazote est un gaz majoritairement présent dans l'atmosphère terrestre. Après une incise historique sur la découverte de la composition de l'air et l'analyse d'expériences portant sur la détermination de la composition de l'air, seront abordées successivement l'obtention industrielle du diazote pur, sa modélisation moléculaire, son analyse par différentes spectroscopies et son utilisation comme ligand, ainsi que celles d'autres composés azotés.

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

1. Indiquer à quelle époque a été découverte la composition de l'air et par quel scientifique ainsi que le nom qui a alors été donné à ses deux constituants principaux. Expliquer pourquoi ces deux gaz ont ensuite été nommés azote et oxygène et donner le nom associé au symbole N adopté pour l'élément azote.

Des expériences sont couramment proposées, au collège ou au lycée, pour déterminer la composition de l'air. On se propose d'étudier celles mises en œuvre avec de la laine de fer (figure 1) et avec une bougie flottante (figure 2).

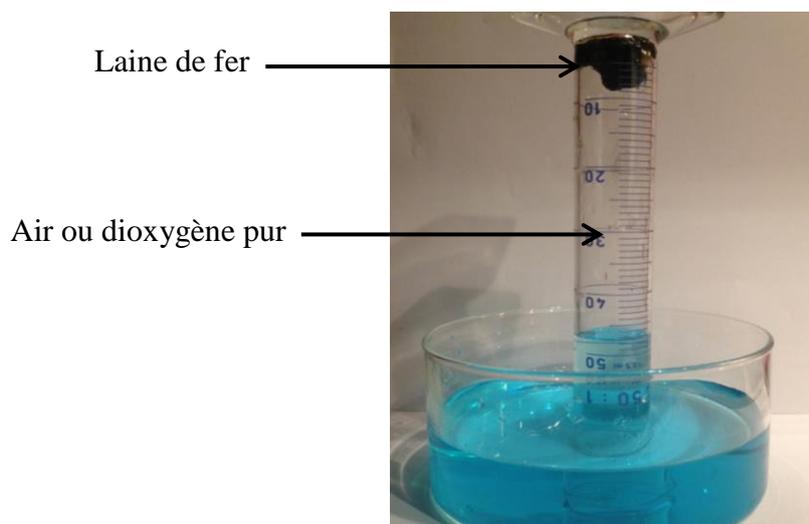


Figure 1 : Dispositif expérimental utilisé avec la laine de fer

2. Deux expériences utilisant le dispositif photographié en figure 1 sont réalisées simultanément. De la laine de fer est fixée au fond d'une éprouvette graduée. L'éprouvette est remplie d'air dans une première expérience et de dioxygène pur dans la seconde expérience. L'éprouvette est retournée dans les deux cas sur une cuve à eau.
 - a. Décrire qualitativement les observations attendues dans chacune des expériences.
 - b. Justifier l'intérêt de réaliser simultanément ces deux expériences pour répondre à la problématique.
 - c. Modéliser les phénomènes chimiques et physiques mis en jeu dans cette expérience en décrivant le raisonnement effectué.
 - d. Indiquer les conditions expérimentales à adopter pour que la détermination de la composition de l'air soit la plus juste possible.



Figure 2 : Dispositif expérimental utilisé avec une bougie flottante

3. Une bougie flottante est enflammée, puis un verre est retourné pour enfermer la bougie. Modéliser le plus précisément possible les phénomènes chimiques et physiques mis en jeu dans cette expérience. On considérera pour effectuer cette étude que la bougie est constituée de paraffine, mélange d'alcane de 18 à 32 atomes de carbone.
4. Indiquer les conditions expérimentales à adopter pour que la détermination de la composition de l'air soit la plus juste possible.

B. Obtention industrielle du diazote

On s'intéresse à l'obtention du diazote à partir de la distillation cryogénique de l'air. Installé depuis les années 50 à Feyzin, Air Liquide® sépare les constituants de l'air dans une colonne de rectification de 35 m de hauteur.

Prélevé avec un débit de $26\,000\text{ m}^3/\text{h}$, l'air est d'abord filtré, puis comprimé sous une pression de 4 bar environ. Il subit ensuite un séchage et une décarbonatation pour en extraire l'eau et le dioxyde de carbone. De là, il est refroidi jusqu'à une température de -174 °C .

Ainsi préparé, l'air liquide est envoyé dans la colonne à distiller fonctionnant sous une pression de 5 bar. C'est là que s'effectue la séparation du diazote et du dioxygène par échange entre le gaz montant, qui s'enrichit en diazote, et le liquide descendant qui s'enrichit en dioxygène. Une fois la pureté désirée atteinte, le diazote est liquéfié et stocké à -196 °C tandis que le dioxygène liquide est stocké à -183 °C .

Un ensemble de diagrammes binaires dioxygène-diazote à différentes pressions est représenté en figure 3.

5. Estimer graphiquement la température de liquéfaction de l'air à la pression atmosphérique et à la pression de 5 bar, en explicitant la méthode adoptée.

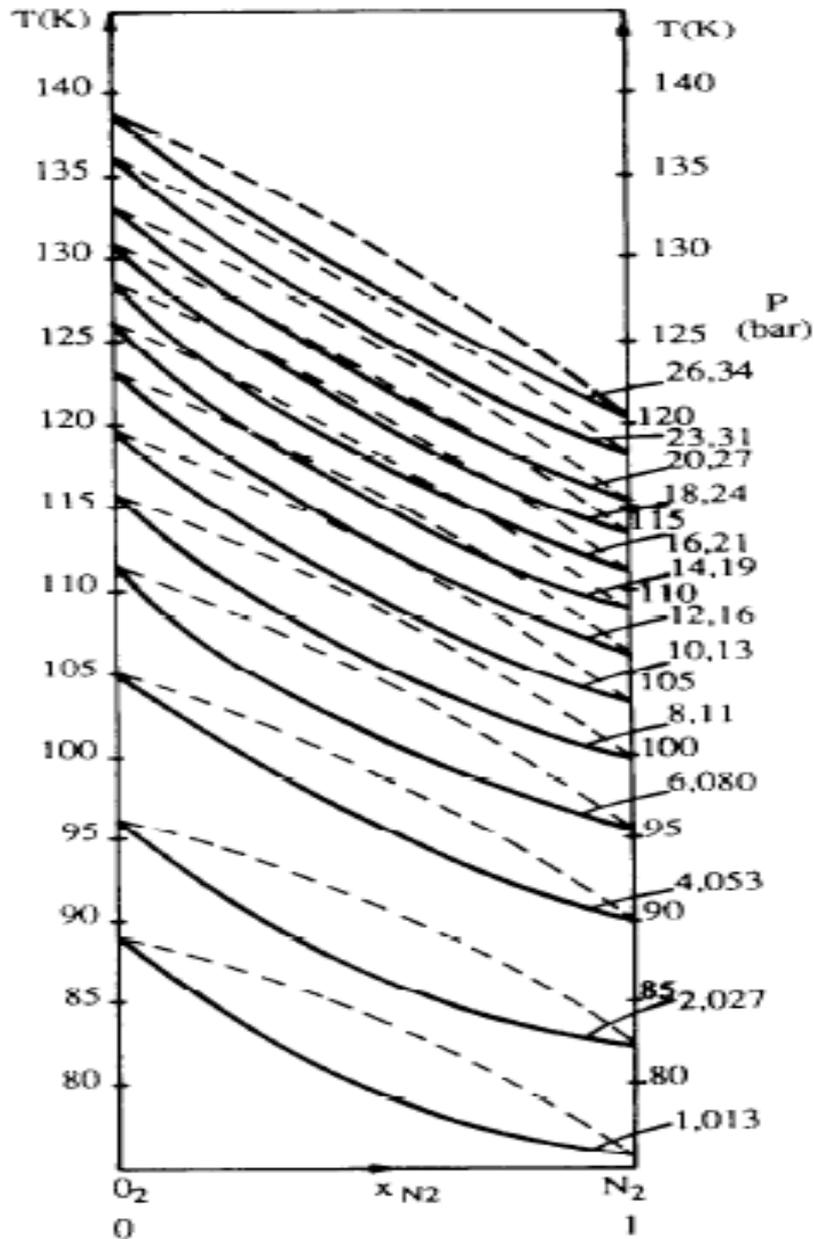


Figure 3 : Diagrammes isobares relatifs au binaire dioxygène-diazote

6. Interpréter, en vous appuyant sur un diagramme binaire, la description donnée de la distillation industrielle, en supposant le reflux total. Que signifie l'expression « reflux total » ? Indiquer un autre mode de reflux et ses effets sur la distillation.
7. Il existe des procédés non cryogéniques pour séparer le diazote des autres constituants de l'air. En citer un.
8. Citer une synthèse industrielle importante mettant en jeu le diazote gazeux et quelques produits dérivés qu'elle va permettre de fabriquer.

C. Modélisation de la molécule de diazote.

9. A partir des données fournies, tracer le diagramme d'orbitales moléculaires du diazote en explicitant succinctement les principes sur lesquels s'appuie la construction.
10. Nommer les différentes orbitales moléculaires obtenues en justifiant leur type de symétrie et leur caractère liant, non liant ou antiliant.
11. Ecrire la configuration électronique fondamentale de la molécule de diazote.
12. Le diagramme des orbitales moléculaires apporte des éléments d'information complémentaires par rapport au schéma de Lewis de la molécule de diazote. En citer deux.
13. La distance internucléaire à l'équilibre est de 109 pm pour le diazote. Que peut-on en déduire, compte tenu des données fournies ?
14. Proposer une explication au fait que le diazote soit parfois qualifié de gaz « presque parfait ».
15. Le diazote gazeux est utilisé comme atmosphère inerte pour protéger des produits ou pour réaliser des synthèses organiques. Proposer une justification plausible pour rendre compte du caractère « inerte » du diazote. Citer un exemple de synthèse organique nécessitant une atmosphère inerte.

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

La spectroscopie photoélectronique dans l'ultra-violet, méthode développée dans les années 1960, permet d'obtenir des informations sur les orbitales moléculaires de valence de molécules en phase gazeuse, à l'aide d'un rayonnement ultra-violet. Le spectre photoélectronique du diazote est présenté à la figure 4.

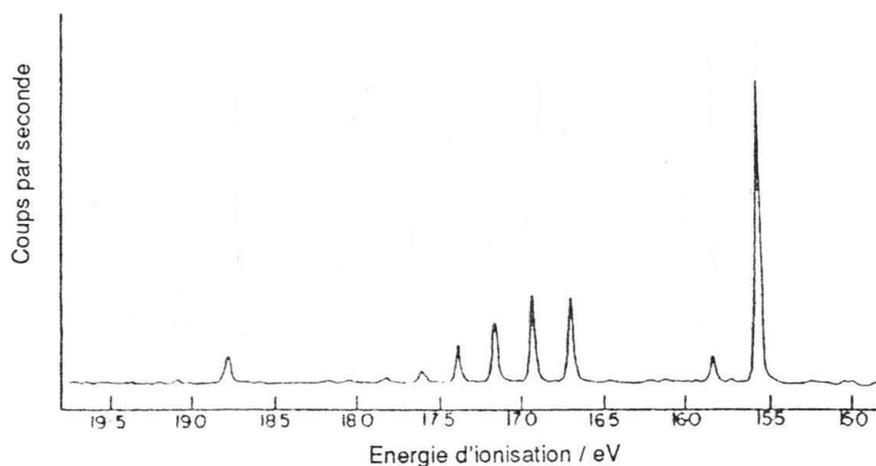


Figure 4 : Spectre photoélectronique du diazote.

16. Décrire brièvement le principe de la spectroscopie photoélectronique, en vous appuyant sur un schéma énergétique, en précisant les mesures effectuées et leur exploitation pour obtenir les grandeurs « Coups par secondes » et « Energie d'ionisation » reportées sur le spectre.

17. Le spectre présente trois séries de pics, situés respectivement à 15.58 eV, 16.69 eV et 18.76 eV. Attribuer, en indiquant l'hypothèse formulée, les 3 ensembles de pics aux orbitales moléculaires de diazote.
18. Proposer une interprétation à l'existence d'une structure fine plus étendue pour la deuxième série à 16.69 eV. En déduire une estimation de la constante de raideur k associée à la molécule de diazote, dans le modèle de l'oscillateur harmonique. Justifier l'unité de la constante de raideur k .
19. Citer une autre technique spectroscopique permettant d'obtenir une valeur plus précise de la constante de raideur k .
20. Par cette technique spectroscopique, on obtient une valeur précise du nombre d'onde de vibration à la géométrie d'équilibre du diazote, $\sigma_e = 2\,358,57\text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est-elle cohérente avec les résultats obtenus en spectroscopie photoélectronique ? Justifier.

La spectroscopie infrarouge, méthode développée depuis le milieu du 19^e siècle, permet d'obtenir des informations sur les niveaux d'énergie des molécules. En figure 5 est représentée une partie du spectre d'absorption infrarouge de l'isotopomère majoritaire de l'oxyde de diazote N_2O , un intermédiaire dans la réduction des oxydes d'azote NO_x en N_2 . L'oxyde de diazote est un des principaux gaz à effet de serre de l'atmosphère terrestre.

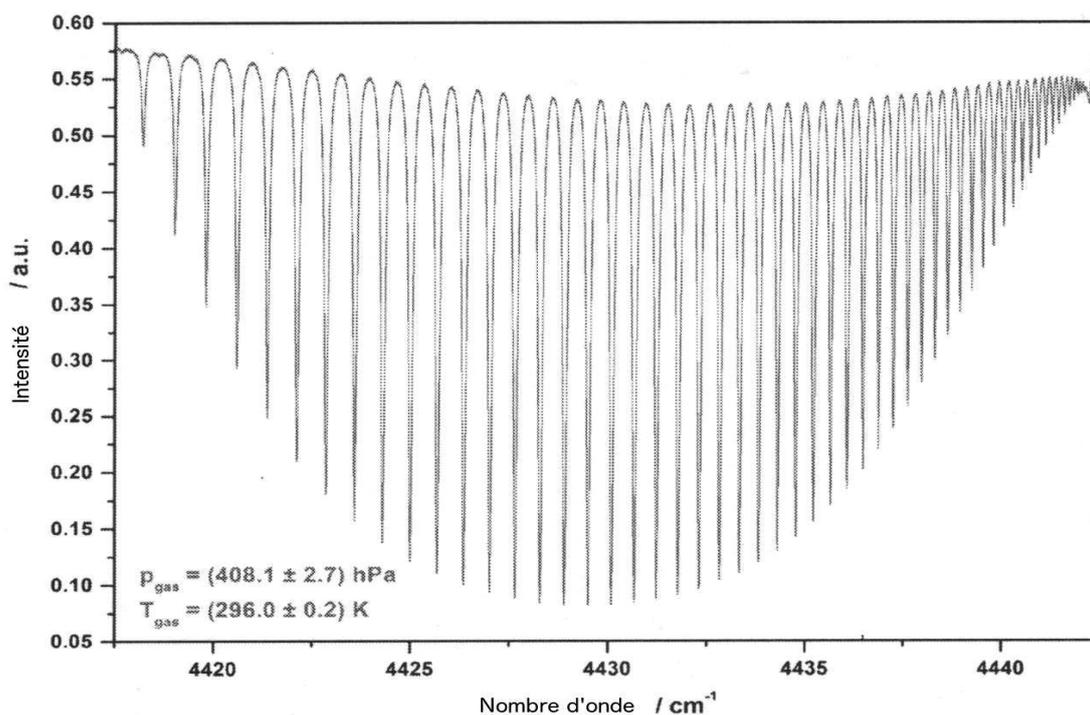


Figure 5 : Extrait du spectre IR de l'isotopomère majoritaire de N_2O , $^{14}\text{N}_2\text{ }^{16}\text{O}$ à 4440 cm^{-1} ,

21. Etablir en expliquant votre démarche, une représentation de Lewis de l'oxyde de diazote N_2O . En déduire sa géométrie en indiquant le modèle utilisé.
22. Par comparaison avec les données spectroscopiques concernant le diazote, justifier que l'on puisse avoir une absorption aux alentours de 2200 cm^{-1} pour la liaison azote-azote du protoxyde d'azote.

23. En déduire à quel type de transition on peut attribuer cet extrait de spectre. Interpréter qualitativement l'existence de cette série de bandes.
24. La température à laquelle ce spectre a été réalisé est de 296 K. En déduire, en détaillant les étapes de votre raisonnement s'appuyant sur la loi statistique de Maxwell-Boltzmann, la position de la bande d'intensité maximale.
25. Décrire les interactions rayonnement-matière permettant d'interpréter l'effet de serre. Justifier que le protoxyde d'azote fasse partie des principaux gaz à effet de serre et citer deux autres gaz responsables de cet effet.

E. Diazote et autres ligands azotés

26. Comparer les orbitales moléculaires du diazote et du monoxyde de carbone, en énergie et au niveau géométrique, et l'aptitude du diazote à coordonner un métal par rapport à celle du monoxyde de carbone. En déduire quels types de métaux seraient les plus susceptibles de former des complexes avec N_2 .

Beaucoup de complexes de métaux de transition sont obtenus à l'aide de ligands azotés. L'étude qui suit porte sur l'ion complexe $[Co(en)_3]^{2+}$ où *en* représente l'éthylènediamine, ou 1,2-diaminoéthane en nomenclature officielle.

27. Représenter le ligand *en* et expliquer la manière dont il se lie à l'ion métallique.
28. Il existe deux stéréoisomères pour le complexe $[Co(en)_3]^{2+}$. Les représenter et les nommer.
29. L'ion cobalt (II), Co^{2+} , peut aussi réagir avec des ligands ammine, NH_3 , pour former l'ion complexe $[Co(NH_3)_6]^{2+}$. La réaction de complexation de l'ion cobalt (II), Co^{2+} , est-elle thermodynamiquement plus favorisée avec les ligands éthylènediamine ou avec les ligands ammine ? Justifier de manière quantitative. Nommer cet effet. Un raisonnement mettant en œuvre l'enthalpie libre standard de réaction et présentant qualitativement l'importance des différents termes est attendu.
30. Déterminer le nombre d'électrons de valence de l'ion cobalt(II), Co^{2+} .
31. Citer une méthode physique d'analyse permettant de distinguer expérimentalement les deux ions complexes $Co(en)_3^{2+}$ et $Co(en)_3^{3+}$.
32. Exposer brièvement le modèle du champ cristallin pour un complexe octaédrique.
33. Pour les complexes de l'ion cobalt (II), deux configurations existent, l'une correspondant à un champ fort et l'autre à un champ faible. Justifier, à l'aide de considérations énergétiques, l'existence de ces deux configurations. Associer chaque configuration à un des qualificatifs « haut spin » ou « bas spin » pouvant être attribué au complexe.
34. Justifier que l'ion complexe $[Co(en)_3]^{2+}$ soit de type haut spin et déterminer son spin total.
35. Prévoir les configurations des deux premiers états excités de même spin de l'ion complexe $[Co(en)_3]^{2+}$, ainsi que les énergies de transition à partir de l'état fondamental, en fonction de Δ_o , paramètre de champ cristallin octaédrique.

Partie 2. Exploitation d'un produit naturel : la chitine

Les substances naturelles peuvent être une source de matière première pour différents types d'usages. Nous étudierons ici un exemple d'exploitation de polysaccharides issus du vivant : la chitine et le chitosane.

La chitine se trouve dans une large gamme d'espèces, depuis les champignons jusqu'à certains animaux. C'est un biopolymère qui possède des propriétés spécifiques notamment biodégradabilité, biocompatibilité ainsi qu'une activité biologique.

L' α -chitine est produite à partir des carapaces de crabes et crevettes (20 à 50% en masse), qui contiennent également du carbonate de calcium et des protéines ainsi que de faibles quantités de pigments. Parmi les composants des carapaces, la chitine est la substance la plus stable, résistant aux traitements acides et basiques et insoluble dans les solvants usuels.

On isole la chitine par traitement des carapaces avec de l'acide chlorhydrique dilué à température ambiante pour éliminer le carbonate de calcium. Les carapaces décalcifiées sont ensuite pulvérisées et chauffées aux alentours de 100 °C dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à environ 1 à 2 mol.L⁻¹ pour décomposer les protéines et les pigments.

La chitine est l'analogue de la cellulose, le groupe hydroxyle en position 2 étant remplacé par un groupe caractéristique –NHCOCH₃, noté –NHAc sur la figure 6.

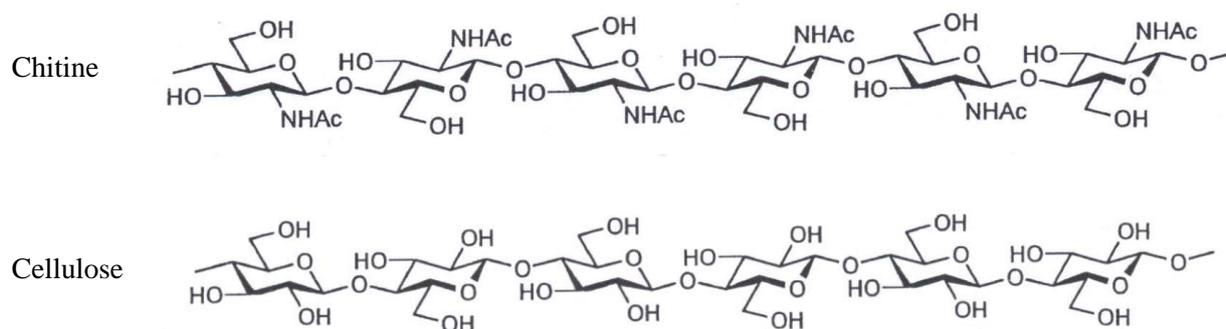


Figure 6 : Structures de la chitine et de la cellulose

A. Extraction et structure de la chitine des carapaces

36. Ecrire l'équation de la réaction modélisant la décalcification des carapaces par l'acide chlorhydrique.
37. Donner l'équation de la réaction correspondant à la décomposition des protéines, dans les conditions évoquées.
38. Quel est le nom usuel du monomère de la cellulose ? Donner les deux conformations de la forme cyclique de ce monomère et comparer leur stabilité.
39. Repérer le carbone anomérique dans la cellulose et préciser sa stéréochimie (α ou β).
40. Nommer la fonction créée lors de la liaison des monomères entre eux dans la chitine et la cellulose. Quel type de réaction permet de la créer ?

41. La structure de la chitine confère une rigidité aux carapaces des crustacés. Quelles interactions permettent d'interpréter cette rigidité ? Donner un ordre de grandeur de l'énergie associée.

Les structures α et β de la chitine ont été obtenues par diffraction de rayons X² et sont représentées figure 7.

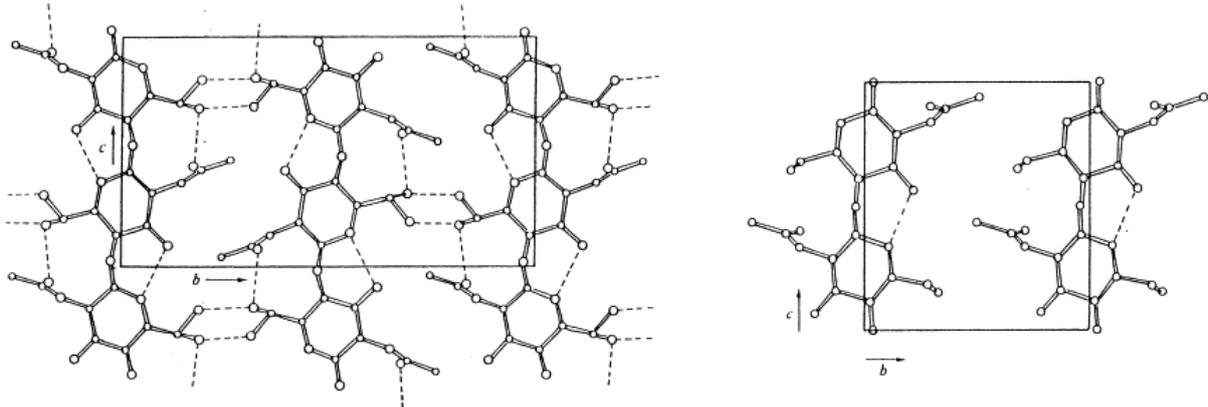


Figure 7 : Structures α (à gauche) et β (à droite) de la chitine

42. Commenter et conclure sur les stabilités relatives de chaque structure.

43. Pourrait-on distinguer ces 2 structures en spectroscopie infra-rouge ? Justifier.

B. Transformation de la chitine en chitosane

Le chitosane peut être produit par désacétylation chimique (en milieu alcalin) ou enzymatique de la chitine. Le degré d'acétylation (DA) est le rapport du nombre de motifs acétylés et du nombre total de motifs azotés. La frontière entre chitosane et chitine correspond à un DA de 50 % : en dessous de cette valeur, le composé est nommé chitosane et au-dessus, il est nommé chitine. Le chitosane est soluble en milieu acide contrairement à la chitine qui est insoluble.

B1. Désacétylation en milieu alcalin

La réaction de désacétylation de la chitine en chitosane en milieu alcalin (solution d'hydroxyde de sodium) peut être modélisée par la réaction d'équation suivante :



La vitesse de disparition des groupes acétyle est modélisée par l'équation différentielle :

- $dN/dt = k.N$, avec N le nombre de groupes acétyle et k la constante apparente de vitesse.

Les courbes de la figure 8 représentent l'évolution temporelle du degré de désacétylation DD, pour différentes concentrations en hydroxyde de sodium. Le degré de désacétylation DD est la fraction de groupes désacétylés, c'est-à-dire le rapport entre le nombre de groupes désacétylés et le nombre de groupes acétyle initial N_0 .

² K. Kurita, *Prog. Polym. Sci.* **26**, 1921-1971 (2001).

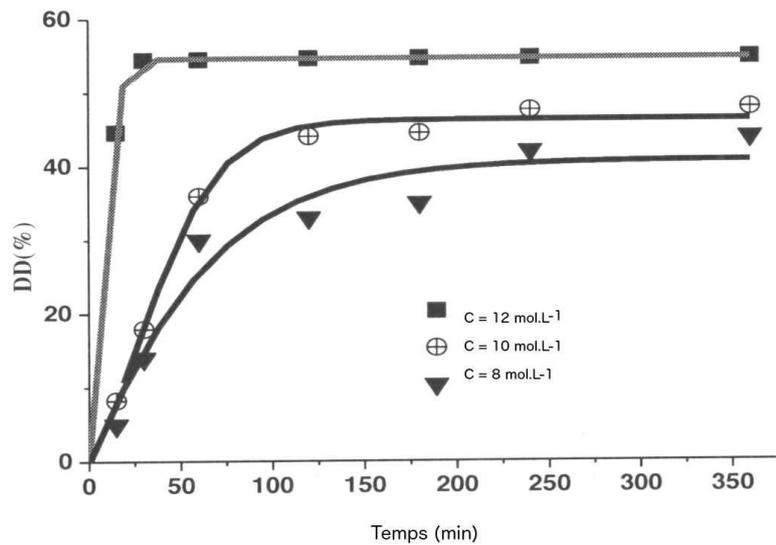


Figure 8 : Evolution temporelle à 25°C, du degré de désacétylation DD pour différentes concentrations en hydroxyde de sodium

44. Relier le degré de désacétylation DD à un instant t à N et N_0 .
45. Déterminer l'évolution du degré de désacétylation DD en fonction du temps dans le cadre du modèle proposé.
46. Le modèle cinétique proposé est-il en accord avec les résultats expérimentaux obtenus à différentes concentrations en hydroxyde de sodium ?
47. Quelles informations complémentaires, du point de vue cinétique et thermodynamique, peut-on extraire de l'étude expérimentale ?
48. Peut-on déterminer expérimentalement les valeurs de k constante apparente en de vitesse du modèle ? Expliquer la méthode adoptée. La constante apparente k de la vitesse de désacétylation dépend-elle de la concentration en ion hydroxyde ?

B2. Catalyse par transfert de phase de la désactéylation

La réaction de désacétylation de la chitine en milieu alcalin peut être réalisée à l'aide d'une catalyse par transfert de phase. On s'intéresse dans un premier temps au principe de cette catalyse et dans un deuxième temps à l'optimisation de cette catalyse au niveau du catalyseur et du solvant.

49. Expliquer le principe d'une catalyse par transfert de phase en vous appuyant sur le schéma de la figure 9.
50. En déduire les propriétés attendues du catalyseur de transfert de phase Q^+ pour que la catalyse soit efficace.

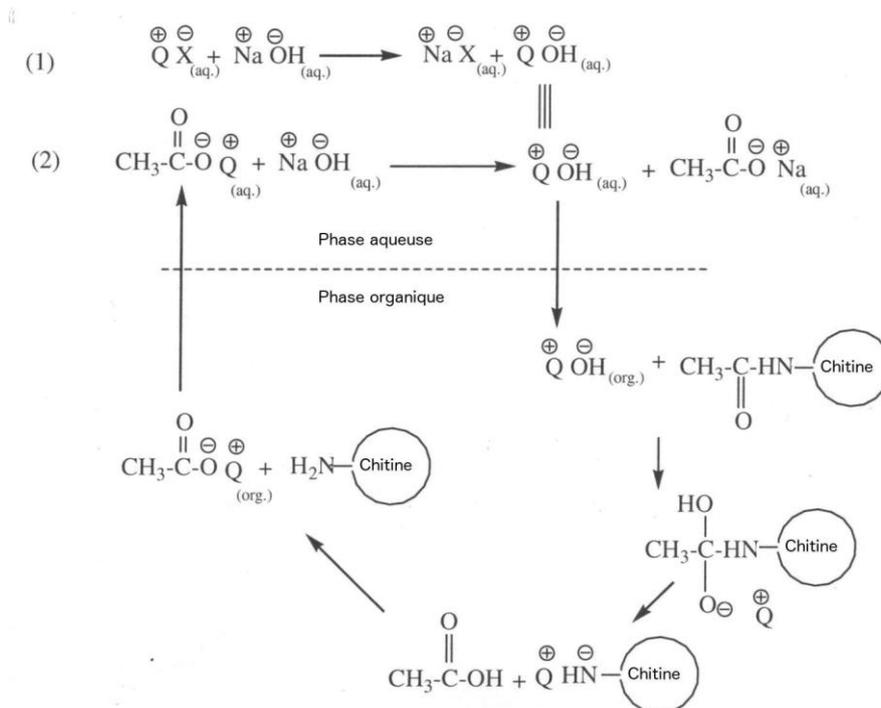
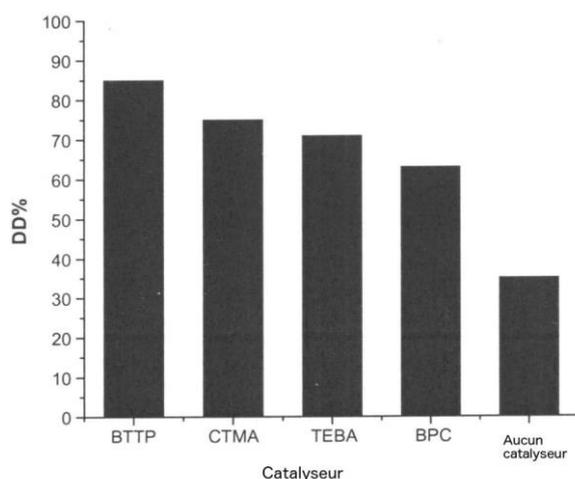


Figure 9 : Schéma de principe de la désacétylation de la chitine catalysée par transfert de phase, le catalyseur est noté Q⁺.

L'optimisation de la catalyse s'effectue à partir d'études cinétiques menées avec différents catalyseurs, puis différents solvants. La figure 9 représente le degré de désacétylation selon le catalyseur utilisé pour les mêmes conditions expérimentales (solvant organique chloroforme CHCl₃, solution d'hydroxyde de sodium de concentration 12 mol.L⁻¹, 9 h).



Catalyseurs de transfert de phase

- **BTTP** (soit le benzyltri-phenyl phosphonium chloride) ou chlorure de benzyltriphénylphosphonium ;
- **CTMA** (soit le cetyltrimethyl ammonium bromide) ou bromure de cetyltriméthylammonium ;
- **TEBA** (soit le triethylbenzyl ammonium chloride) ou chlorure de triéthylbenzylammonium
- **BPC** (soit le N-benzyl-4-méthyl pyridinium chloride) ou chlorure de N-benzyl-4-méthylpyridinium.

Figure 10 : degré de désacétylation selon le catalyseur utilisé

Une comparaison des solvants organiques a été effectuée pour la réaction de désacétylation par catalyseur à transfert de phase dans les mêmes conditions (solvant organique / solution aqueuse de NaOH/ quantité catalytique de BTTP/ à 50°C et 6 h de réaction). Les résultats sont regroupés dans le tableau 1.

Solvant organique	Moment dipolaire /D	Constante diélectrique	DD %
Chloroforme	1,02	4.8	73
1,2-dichloroéthane	1,83	4.4	65
Benzène	0	2.3	53
Toluène	0,37	2.4	50
o-Xylène	0,62	2.6	51

Tableau 1 : Degré de désacétylation (DD) pour différents solvants organiques,

Le n-hexadécanol, aussi appelé l'alcool cétylique ou palmitique, est un alcool de formule semi-développée $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$. Le terme cétylique dérive de baleine (en latin: Cetus) car c'est de leur huile que l'alcool cétylique a été isolé pour la première fois.

51. Représenter les formules de Lewis des catalyseurs de transfert de phase mis en œuvre et indiquer leurs caractéristiques communes.
52. Interpréter les résultats obtenus avec les différents catalyseurs de transfert de phase à partir des structures et propriétés de ces catalyseurs.
53. Interpréter les résultats obtenus avec les différents solvants en lien avec le principe de la catalyse à transfert de phase.

B3. Suivi de la désacétylation par diffractométrie X

La diffraction des rayons X permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline de polymères comme la chitine et le chitosane. On peut suivre la désacétylation de l' α -chitine grâce à cette technique. Deux diffractogrammes (utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$: $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) sont représentés figure 11 ; l'un a été effectué à la date $t = 0 \text{ s}$ et l'autre après 3 h de réaction.

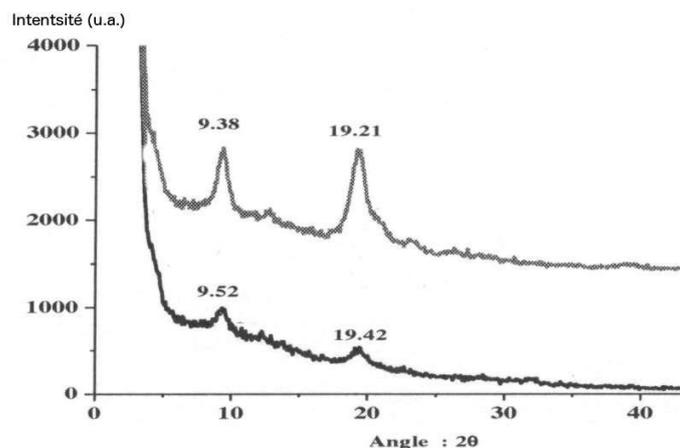


Figure 11 : Diffractogrammes de l' α -chitine après différentes durées de désacétylation à $T=120^\circ\text{C}$ (courbe du bas en noir : $t = 0 \text{ s}$; courbe du haut en gris : $t = 3 \text{ h}$).

54. Quelle est la signification de la notation $\text{CuK}\alpha$?
55. Les 2 pics observés sur chaque chromatogramme sont associés respectivement à des réflexions sur les plans (020) et (110). Expliquer, de manière concise, l'origine de l'existence de pics.
56. La loi de Bragg, utilisée dans l'interprétation des diffractogrammes, est donnée par la relation : $n\lambda = 2d \sin\theta$. Que représentent les lettres d , λ et θ dans cette loi ?
57. Schématiser les plans type (020) et (110) dans le cas d'une structure orthorombique. Indiquer les paramètres a , b , c et identifier la grandeur d sur chaque schéma.
58. L'ordre de grandeur de d_{020} est de 9 Å. Est-ce compatible avec l'ordre de grandeur de la taille de la maille de l' α -chitine représentée en figure 7? En déduire une estimation de la longueur des liaisons hydrogène dans l' α -chitine en expliquant la démarche suivie et commenter la valeur obtenue.
59. Au cours de la désacétylation, les pics du diffractogramme se décalent vers des angles plus petits (figure 11). Que peut-on en déduire sur les valeurs de d ? Proposer une interprétation pour rendre compte de cette évolution.

C. Utilisation du chitosane en catalyse hétérogène

L'activité catalytique du chitosane commercial est étudiée sur la réaction de Knoevenagel³ de condensation entre le benzaldéhyde et le malononitrile (figure 12) à 40°C dans l'éthanol. Cette réaction sert aussi de référence pour évaluer l'activité catalytique de nouveaux catalyseurs ; on fait alors réagir 1 mmol de benzaldéhyde avec 1 mmol de malononitrile en présence de catalyseur et on détermine les rendements (tableau 2).

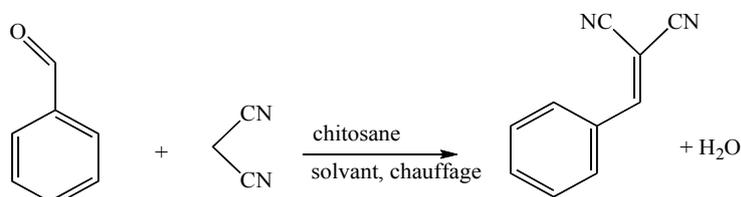


Figure 12 : Equation de la réaction de Knoevenagel

Le chitosane est réutilisable et sa séparation aisée, ce qui lui confère un caractère performant sur le plan environnemental. La stabilité du catalyseur a été testée, entre autres, par une analyse élémentaire, avant utilisation et après une série de plusieurs utilisations, après purification et séchage. Les résultats de l'analyse élémentaire pour le catalyseur avant utilisation sont les suivants : N(7,20 %), C(40,13 %), H(7,94 %). Après une série de plusieurs utilisations, l'analyse élémentaire donne les résultats suivants : N(7,49 %), C(49,23 %), H(7,36 %).

Le tableau 2 donne les rendements obtenus pour différents catalyseurs. Le tableau 3 donne les rendements obtenus pour différents aldéhydes utilisés dans la réaction de Knoevenagel.

³ B. Sakthivel, A. Dhakshinamoorthy, *J. Colloid and Interface Science* **485**, 75 (2017).

Catalyseur	T /°C	Durée /h	Rendement (%)	Réutilisation
Al-MIL-101-NH ₂	80	17	61	5
Silice ⁴	25	7	90	5
Cr-MIL-101-NH-RNH ₂	25	2	96	5
Chitosane	40	1	98	4

Tableau 2 : Comparaison de différents catalyseurs pour la réaction de Knoevenagel

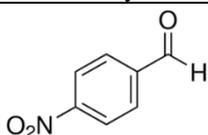
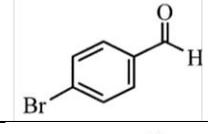
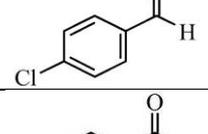
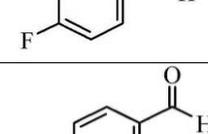
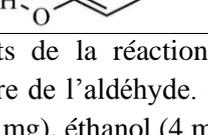
Aldéhyde	Rendement (%)
	90
	82
	85
	86
	75

Tableau 3 : Rendements de la réaction de Knoevenagel avec le malonitrile avec utilisation du chitosane, selon la nature de l'aldéhyde. Conditions expérimentales : aldéhyde (1 mmol), malonitrile (1 mmol), chitosane (25 mg), éthanol (4 mL), 40 °C, 6 h.

60. Citer deux avantages que présente la catalyse hétérogène.
61. Retrouver les ordres de grandeurs des valeurs obtenues lors de l'analyse élémentaire du chitosane avant utilisation.
62. Que peut-on conclure quant à la stabilité du chitosane comme catalyseur ? Proposer une interprétation aux évolutions fournies par l'analyse élémentaire.
63. Proposer un mécanisme pour la transformation de Knoevenagel, en faisant intervenir une propriété du catalyseur que l'on précisera. On pourra noter le catalyseur RNH₂.
64. Etablir la relation littérale permettant de déterminer le rendement de la réaction, connaissant la masse *m* de produit obtenu.
65. Commenter les résultats du tableau 2 et conclure sur l'intérêt du chitosane.
66. MIL fait partie de la famille des MOF ou Metal Organic Frameworks. Décrire brièvement ce type de structure. Que signifie le sigle MIL ? Quel est l'intérêt de ces structures ?
67. Commenter et interpréter les résultats expérimentaux obtenus.
68. En quoi la réaction de Knoevenagel, catalysée par le chitosane, peut être qualifiée de réaction de « chimie verte » ?

⁴ Silice mésoporeuse fonctionnalisée par des groupes amine.

Données pour la composition de chimie

Constante d'Avogadro :	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday :	$F = 9,649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits :	$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Constante de Boltzmann :	$k_B = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Constante de Planck :	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Charge élémentaire :	$e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masse de l'électron :	$m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Vitesse de la lumière dans le vide :	$c_0 = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Permittivité du vide :	$\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Pression standard :	$p^\circ = 100 \text{ kPa}$
Concentration standard :	$c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$

Composition de l'air sec (en % volume et masse) :

Gaz	% volume	% masse	Gaz	% volume	% masse
Diazote	78,09	75,52	Krypton	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
Dioxygène	20,95	23,14	Dihydrogène	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$
Argon	0,93	1,29	Hémioxyde d'azote	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$
Dioxyde de carbone	0,03	0,05	Oxyde de carbone	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
Néon	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	Xénon	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$40 \cdot 10^{-6}$
Hélium	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$0,7 \cdot 10^{-4}$	Ozone	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
Méthane	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$	Radon	$6,0 \cdot 10^{-18}$	$50 \cdot 10^{-18}$

Source : <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm>

Données thermodynamiques à 25 °C

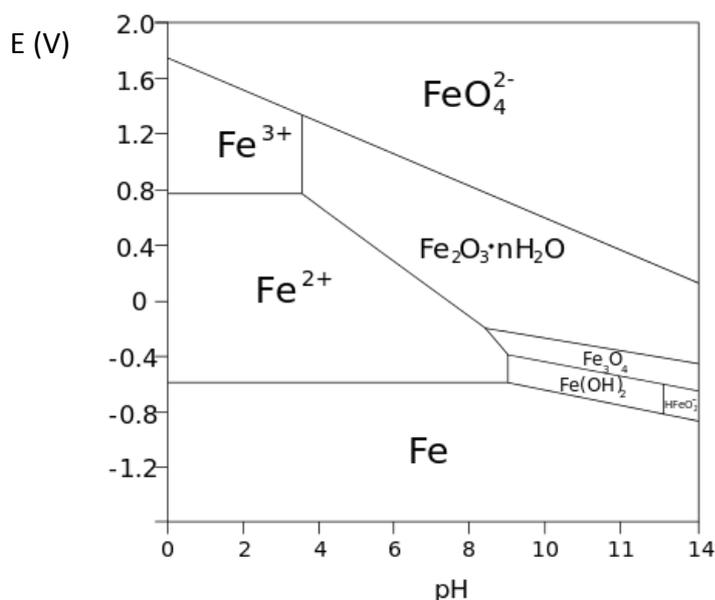
Constantes d'acidité de couples acido-basiques :

$$pK_a(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,4 \quad pK_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$$

Constantes de formation de complexes :

$$\text{Co}(\text{en})_3^{2+} \quad \log \beta_3 = 13,8 \quad \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} \quad \log \beta_6 = 4,75$$

Diagramme potentiel-pH du fer :



Données atomiques et moléculaires

Rayon atomique de l'azote : $R_{at}(\text{N})=74$ pm

Masse atomique de l'azote 14 : $m(^{14}\text{N})=14.003$ u.a.

Energies (en eV) des orbitales atomiques de l'atome d'azote :

$E(1s)=-425,26$ eV; $E(2s)=-25,72$ eV; $E(2p)=-15,44$ eV.

Nombre d'onde de vibration à la géométrie d'équilibre de N_2 : $\sigma_e = 2\,358,57$ cm^{-1} .

Energie des orbitales moléculaires de valence de N_2 et de CO (données calculées, issues du logiciel ORBIMOL¹) :

N° de l'orbitale moléculaire	CO	N_2
	E/eV	E/eV
1	-42,42	-41,63
2	-22,10	-21,40
3	-16,90	-16,30
4	-16,90	-16,30
5	-13,12	-14,30
6	1,23	1,07
7	1,23	1,07
8	5,37	6,06

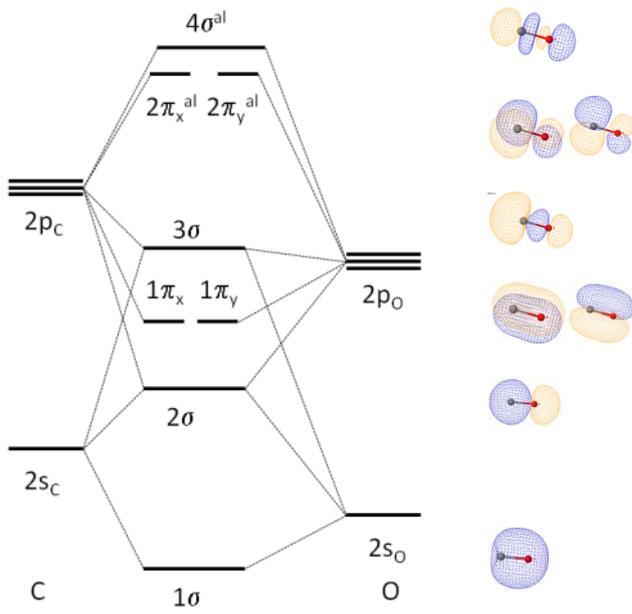
¹ Logiciel ORBIMOL version 4.1 par les auteurs :

P. Chaquin et F. Fuster, OrbiMol,

Laboratoire de Chimie Théorique,

UPMC Univ Paris 06- UMR CNRS 7616, Paris.

Diagramme schématique d'orbitales moléculaires de CO et forme des orbitales (données calculées, issues du logiciel ORBIMOL) :



IUPAC Periodic Table of the Elements

1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															