

THERMODYNAMIQUE

◆ Un complexe de cobalt comme catalyseur de la réaction d'hydroformylation

Les complexes des métaux de transition sont souvent utilisés comme catalyseurs, que ce soit en catalyse homogène ou hétérogène. Un exemple est celui de la réaction d'hydroformylation qui consiste à faire réagir un alcène avec un mélange de monoxyde de carbone et de dihydrogène sous pression pour former un aldéhyde. Cette réaction doit en partie son nom au formaldéhyde, car tout se passe comme s'il y avait addition de méthanal, appelé aussi formaldéhyde, sur la double liaison.

Un exemple de ce type de transformation est donné dans le cas du propène selon l'équation de réaction ci-dessous : $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}(\text{g})$.

L'enthalpie standard de la réaction à 298 K vaut $\Delta_r H^\circ = -150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Cette réaction est importante industriellement et le but de cette partie est d'analyser les différents paramètres utilisés pour optimiser la formation des aldéhydes par hydroformylation.

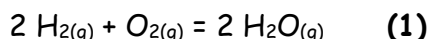
- 1) Industriellement, la réaction a lieu à température élevée. Pourquoi ?
- 2) A température et composition fixées, quel est l'effet d'une augmentation de la pression totale sur l'état d'équilibre ?
Quel est l'effet d'une augmentation, à température et volume constants, de la quantité initiale d'alcène ?

On part d'un mélange initial contenant 300 moles de propène, 100 moles de monoxyde de carbone et 100 moles de dihydrogène dans une enceinte indéformable. A l'état d'équilibre, 60 moles de propène ont été transformées en aldéhyde. La température est fixée à 550 K. La pression totale est de 30 bar.

- 3) Donner le schéma de Lewis du monoxyde de carbone CO. Commenter.
- 4) Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction à 550 K et la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction à 550 K.
- 5) On se place dans l'approximation d'Ellingham, c'est à dire que l'on suppose que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de la température.
Déterminer la valeur de l'entropie standard de la réaction à 550 K. Commenter son signe.
- 6) Le procédé industriel classique utilise un catalyseur à base de cobalt, l'hydrure de cobalt tétracarbonyle $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Qu'est-ce qu'un catalyseur ?
- 7) Tracer le diagramme d'énergie potentielle correspondant à une réaction que l'on supposera endothermique. Montrer comment ce diagramme est modifié en présence d'un catalyseur. Faire apparaître un (des) intermédiaire(s) réactionnel(s) et un (ou des) état(s) de transition.
- 8) L'utilisation du catalyseur au cobalt dans la réaction d'hydroformylation correspond à une catalyse homogène. Quelle est, industriellement, la difficulté principale liée à une catalyse homogène ?

MECANISME REACTIONNEL

La réaction de synthèse de l'eau est la suivante :

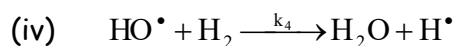
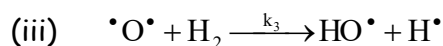
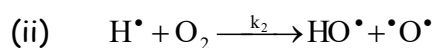
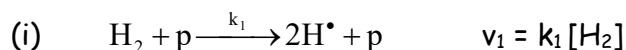


avec $\Delta_r H_1^0(300 \text{ K}) = - 493 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r S_1^0(300 \text{ K}) = - 110 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Compte-tenu de la très forte exothermicité de la réaction (1), un mélange de dihydrogène et de dioxygène ne peut subsister que dans des conditions métastables. On se propose dans la suite d'étudier un mécanisme cinétique de formation de la vapeur d'eau, proposé par Hinshelwood, et valable dans le domaine des plus basses pressions.

1) Pourquoi l'équation bilan de synthèse de l'eau (1) ne décrit-elle pas un processus élémentaire ?

2) Le mécanisme proposé par Hinshelwood pour un mélange en proportions stœchiométriques de dihydrogène et de dioxygène contenu dans une enceinte à la pression totale P est :



p désigne un site actif de la paroi de l'enceinte et $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6$ sont les constantes de vitesse associées à chacun des processus élémentaires écrits ci-dessus ; les constantes k_1, k_5 et k_6 dépendent notamment des caractéristiques de l'enceinte.

Les réactions (v) et (vi) aboutissent à l'adsorption des radicaux sur les parois de l'enceinte.

On fera dans toute la suite l'hypothèse que l'ordre de réaction de chaque processus élémentaire s'identifie à la molécularité.

3) A la vitesse de quel processus élémentaire du mécanisme s'identifie la vitesse $v_{f,\text{H}_2\text{O}}$ de formation de la vapeur d'eau ? Donner son expression en fonction des concentrations des espèces intervenant dans ce processus.

4) Appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire pour chacun des radicaux et en déduire l'expression de $[\text{HO}^\bullet]$ en fonction de $k_1, k_2, k_4, k_5, k_6, [\text{O}_2]$ et $[\text{H}_2]$.

5) Exprimer la vitesse $v_{f,\text{H}_2\text{O}}$ en fonction des constantes cinétiques du mécanisme et des concentrations en réactifs.

CRISTALLO

D'après CC INP PC 2016

- 1) Le dioxyde de cérium, ou cérine, de formule CeO_2 , est un semi-conducteur utilisé comme photocatalyseur puisqu'il absorbe fortement les radiations UV. Préciser le nombre d'oxydation de l'élément Ce dans CeO_2 . Justifier de la stabilité de ce nombre d'oxydation en explicitant la configuration électronique externe de l'atome de cérium. À quel bloc appartient le cérium ?
- 2) La cérine, CeO_2 , cristallise dans une structure cubique de type fluorine (CaF_2) : les cations forment un réseau cubique à faces centrées (cfc) et les anions occupent tous les sites interstitiels tétraédriques. Représenter une maille de ce réseau cristallin. Préciser la valeur de la coordinence (nombre de voisins de charge opposée) des cations et celle des anions dans la cérine. Justifier.
- 3) Calculer la masse volumique (en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) de cet oxyde sachant que la longueur, a , de l'arête de la maille vaut 0,541 nm.
- 4) Rappeler la condition de contact (de tangence) qui lie la longueur, a , de l'arête de la maille aux rayons ioniques, r^- et r^+ , des anions et des cations constitutifs de la cérine. Calculer r^+ sachant que r^- vaut 0,140 nm. Calculer la compacité du réseau dans lequel cristallise la cérine.

Données du Problème 1

Numéros atomiques Z :

| Élément | H | O | S | Co | Ce |
|---------|---|---|----|----|----|
| Z | 1 | 8 | 16 | 27 | 58 |

Masses molaires atomiques M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

| Élément | O | Ce |
|--|------|-------|
| M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) | 16,0 | 140,1 |

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$