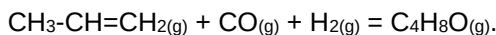


Exercice 1 : Thermodynamique de l'hydroformylation

Dans tout ce qui suit, les gaz sont considérés comme parfaits.

A1.10 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 :



Le produit $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ est en réalité le mélange d'un aldéhyde linéaire (le butanal) et d'un aldéhyde ramifié (le 2-méthylpropanal).

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.

A1.10a Industriellement, la réaction a lieu à température élevée. Pourquoi ?

A1.10b 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 de l'introduction d'un gaz inerte, à température et **volume constants** ? On justifiera les réponses en raisonnant avec l'enthalpie libre de réaction.

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.

A1.11 Donner le schéma de Lewis du monoxyde de carbone CO. Commenter.

A1.12 Calculer le nombre de degrés de liberté en identifiant bien toutes les contraintes.

A1.13 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.

A1.14 On se place dans l'approximation d'Ellingham.

A1.14a Rappeler les hypothèses de cette approximation.

A1.14b Déterminer la valeur de l'entropie standard de la réaction à 550 K. Commenter son signe.

A1.15 Le procédé industriel classique utilise un catalyseur à base de cobalt, l'hydrure de cobalt tétracarbonyl $\text{HCo}(\text{CO})_4$.

A1.15a Qu'est-ce qu'un catalyseur ?

A1.15b 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.

A1.15c 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 ?

Exercice 2 : Cycle de l'hydroformylation

Le rhodium est utilisé en tant que catalyseur sous forme de complexe $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (où Ph représente le groupe phényle C_6H_5) dans la réaction d'hydroformylation qui permet de synthétiser un aldéhyde à partir du monoxyde de carbone. Ce procédé, découvert en 1938 par Otto Roelen, est principalement utilisé pour produire des aldéhydes comprenant de 3 à 19 atomes de carbone. Le butanal est le principal produit synthétisé par cette voie de synthèse (75 % de la production totale par réaction d'hydroformylation).

La réaction d'hydroformylation occupe une place privilégiée dans le domaine de la chimie verte. En effet, elle répond directement à l'un des principes essentiels d'une chimie plus respectueuse de l'environnement : l'économie atomique.

Le cycle catalytique est représenté ci-dessous :

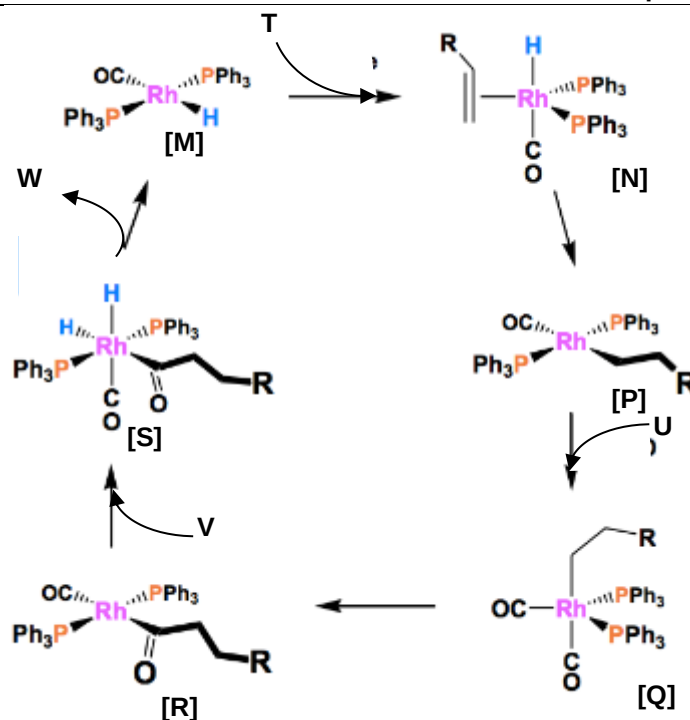


Schéma 4

- Q1** Identifier la nature des espèces **T**, **U**, **V** et **W** et écrire l'équation-bilan de la réaction d'hydroformylation.
- Q2** Indiquer le nombre d'oxydation du rhodium Rh de chaque complexe. Connaissant le numéro atomique de Rh $Z(\text{Rh})=45$, donner la configuration électronique fondamentale de Rh puis celle des différents nombres d'oxydation du Rh trouvés. Y-a-t-il un nombre d'oxydation qui présente une stabilité particulière ?
- Q3** Proposer un nom pour chacune des étapes.
- Q4** Lors de cette synthèse, une analyse du milieu par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) montre qu'un isomère de chaîne du produit attendu est formé en faible quantité : donner sa formule et identifier l'étape du cycle expliquant sa formation. Comment qualifier cette réaction en termes de sélectivité ? Expliquer en quoi la RMN ^1H permet de distinguer les deux produits isomères.
- Q5** Expliquer en quoi l'hydroformylation « occupe une place privilégiée dans la chimie verte » grâce à « l'économie atomique ».

Exercice 3 : hydrofomylation point de vue orbitalaire :

Afin d'étudier les propriétés du monoxyde de carbone, nous nous intéressons à sa structure électronique et à la construction de ses orbitales moléculaires.

- Proposer trois formules mésomères pertinentes pour le monoxyde de carbone. Indiquer celle qui est la plus représentative. Justifier.
- Préciser quelles orbitales atomiques du carbone et de l'oxygène sont impliquées dans la liaison. Justifier brièvement la réponse et représenter ces orbitales.
- Décrire l'évolution de l'électronégativité sur la deuxième ligne de la classification périodique. En déduire les énergies relatives des orbitales atomiques du carbone et de l'oxygène.

Les énergies des orbitales moléculaires du monoxyde du carbone sont données dans le tableau 1. Les orbitales sont notées $i\sigma$ où i est le numéro de l'orbitale, et les orbitales π sont notées $j\pi$ avec j désignant les axes x ou y du repère.

Tableau 1 – Énergies des orbitales du monoxyde de carbone

Orbitales	Énergie (eV)
4σ	5,369
π_x^* et π_y^*	1,227
3σ	-13,120
π_x et π_y	-16,902
2σ	-22,096
1σ	-42,417

La figure 1 représente la forme des orbitales moléculaires de valence du monoxyde de carbone, obtenues par calcul numérique.

4. Déterminer, en justifiant la réponse, à quel niveau d'énergie et quelle orbitale σ ou π du tableau 1 correspond chaque représentation de A à H sur la figure 1, en précisant pour chacune d'elle son caractère liant, anti-liant ou non-liant. La construction du diagramme n'est pas demandée.

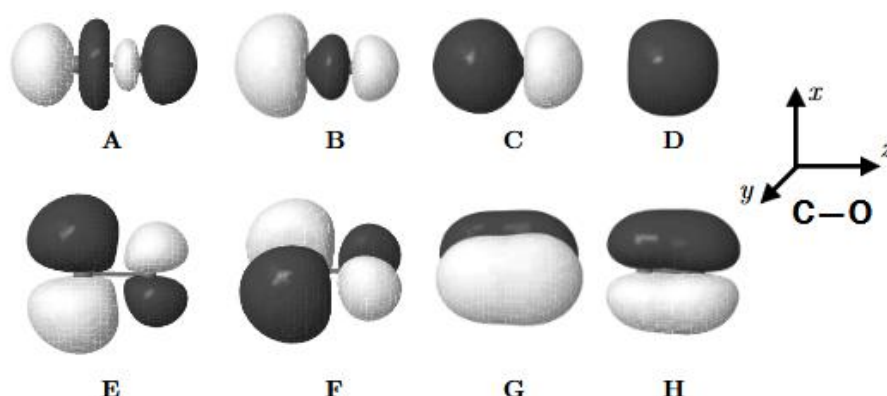
5. Donner la configuration électronique du monoxyde de carbone CO à l'état fondamental.

6. En déduire l'ordre de liaison de la molécule de monoxyde de carbone CO à l'état fondamental. Commenter le résultat au regard de la réponse à la question 1.

7. Montrer que les niveaux d'énergie donnés dans le tableau 1 et l'allure des orbitales données dans la figure 1 permettent de prévoir la présence d'un doublet non liant sur l'atome de carbone.

8. Le moment dipolaire de la molécule de monoxyde de carbone CO vaut 0,11 D et est orienté de C vers O. Justifier que l'on pouvait prévoir cette faible valeur et son orientation à partir de l'allure des orbitales moléculaires.

Figure 1 : OM de CO



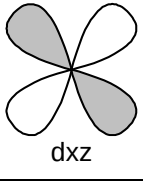
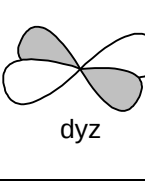
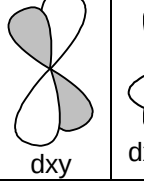
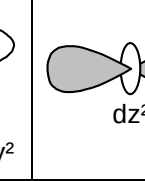
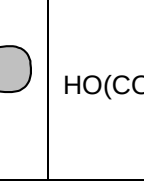
Bien que le monoxyde de carbone CO existe sous forme libre à l'état gazeux, on le retrouve également comme ligand dans des complexes de métaux de transition. Le monoxyde de carbone CO peut se lier à un centre métallique M, formant ainsi un complexe de type métal-carbonyle.

9. Montrer à l'aide des résultats de la première partie que la liaison avec un métal se fait entre le métal et l'atome de carbone en indiquant l'orbitale moléculaire de CO mise en jeu.

10. On modélise une liaison M-L selon l'axe z.

Indiquer le ou les plans de symétrie du système M-L.

Remplir un tableau de symétrie en indiquant S pour symétrique et A pour antisymétrique :

OM/OA						HO(CO)	BV ₁ (CO)	BV ₂ (CO)
Plans	dxz	dyz	dxy	dx ² -y ²	dz ²			

En déduire les orbitales du monoxyde de carbone et du métal susceptibles d'interagir, vérifier au préalable que le recouvrement est non nul.

Préciser les caractéristiques du ligand carbonyle CO (σ -donneur, π -donneur, ou π -accepteur) et représenter le diagramme d'OM M-L en considérant les 5 OA d du métal et la HO et les 2 BV de CO. Donner la représentation des OM formées.

Représenter les transferts électroniques entre le métal et le ligand.

11. Indiquer la conséquence de la rétrodonation sur la force des liaisons MC et CO.

L'effet de la rétrodonation du métal vers le ligand est mesuré par spectroscopie infrarouge (IR). On donne dans le tableau 2 la valeur du nombre d'onde $\bar{\nu}$ de la vibration d'élongation de la liaison CO pour le monoxyde de carbone seul et dans une série de complexes isoélectroniques octaédriques.

Tableau 2 – Nombre d'onde $\bar{\nu}$ de la vibration d'élongation de la liaison CO

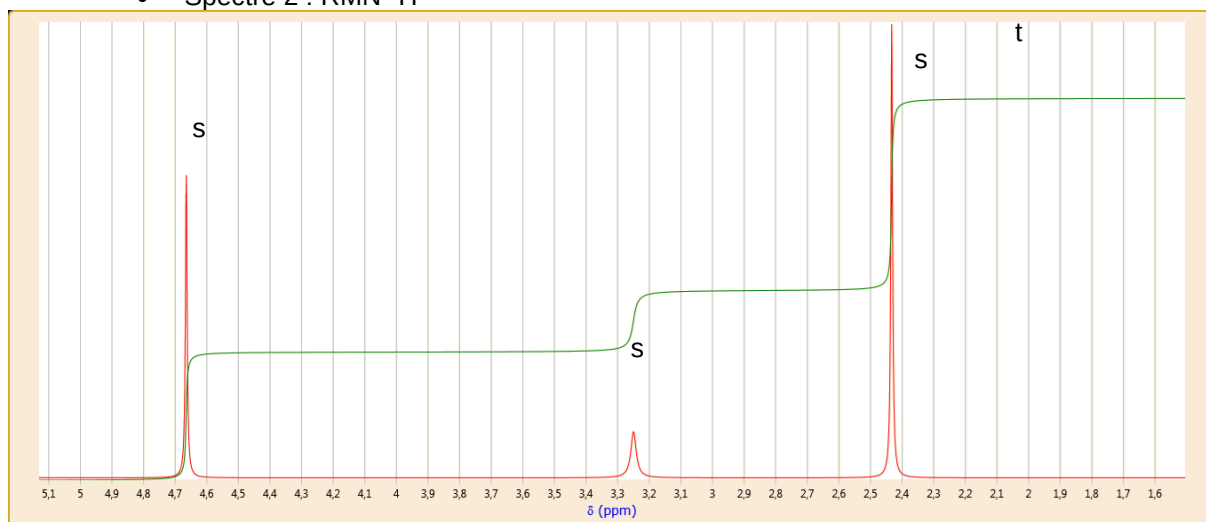
Complexe	CO libre	[Fe(CO) ₆] ²⁺	[Mn(CO) ₆] ⁺	[Cr(CO) ₆]	[V(CO) ₆] ⁻	[Ti(CO) ₆] ²⁻
Nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	2143	2203	2090	2000	1850	1748

12. Indiquer quel système modèle de mécanique classique est couramment employé en spectroscopie infrarouge pour décrire l'énergie de la liaison entre deux atomes en fonction de l'élongation.
13. Citer la loi de mécanique classique permettant de relier la valeur du nombre d'onde mesuré en spectroscopie infrarouge à des grandeurs caractéristiques de la liaison à préciser.
14. Interpréter l'évolution des différences de nombres d'onde observées pour les différents complexes du tableau 2.

Ex 4 :

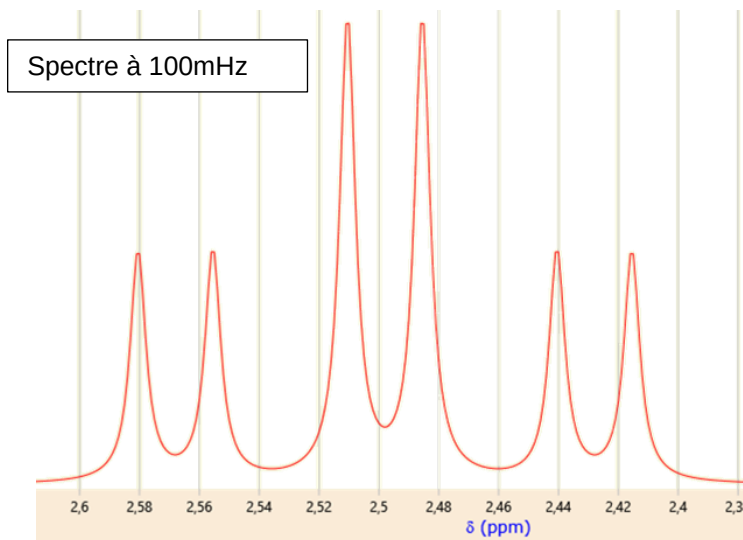
- 1- Trouver les structures des 3 spectres associés à la formule brute $C_3H_6O_2$. Vous présenterez vos résultats dans 1 tableau et identifierez chaque H de la structure à son pic.

- Spectre 1 : RMN 1H : δ 11.0 (s, 1H) ; 2.5 (quad, $J = 8$ Hz, 2H) ; 1.45 (t, $J = 8$ Hz, 3H)
- Spectre 2 : RMN 1H



- Spectre 3 : RMN 1H : δ 9.5 (t, 1H) ; 3.7 (t, 2H) ; 3.25 (s, 1H) ; 2.5 (multiplet cf. spectre, 3H)

2/ Le spectre autour de 2.5 ppm est représenté ci-dessous. Expliquer la forme du signal. En déduire la valeur des 2 constantes de couplage.



Ex 5 : Autour de l'élément cobalt (FACULTATIF)

Le cobalt est un élément en faible abondance dans la croûte terrestre. A l'état naturel, il est associé sous forme oxydée à d'autres éléments comme le cuivre, le nickel ou l'arsenic. Il a été isolé par Georg Brandt en 1735. C'est un métal gris-bleu brillant, dur et ductile.

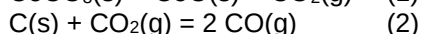
Les principaux secteurs d'utilisation sont les alliages durs, les aimants, la céramique et la chimie (sous forme de complexes catalyseurs de nombreuses réactions chimiques).

Les chinois utilisaient déjà des composés du cobalt pour la teinture de leur porcelaine (dynastie Tang et dynastie Ming).

2. Dissociation du carbonate de cobalt

Le carbonate de cobalt trouve son application dans les pigments pour peintures, mais surtout dans la fabrication de piles et de batteries pour les appareils photographiques, les caméras vidéo et les téléphones portables.

On considère un système physico-chimique au sein duquel interviennent les deux réactions dont les équations sont les suivantes :



2.1. Déterminer la variance du système physico-chimique et commenter la valeur trouvée.

2.2. Etablir, pour chacune de ces deux réactions, l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ en fonction de la température T. On se placera dans l'approximation d'Ellingham.

2.3. Dans ce système en équilibre, on mesure une pression partielle en dioxyde de carbone $p(\text{CO}_2) = 5,0$ bar. Déterminer :

-la température T ;

-la pression partielle en monoxyde de carbone $p(\text{CO})$.

2.4. On se place désormais à une température de 700 K. Calculer :

-les valeurs des constantes d'équilibre K°_1 et K°_2 pour les deux réactions (1) et (2) à 700 K ;

-les pressions partielles des gaz à l'équilibre.

2.5. Dans un récipient initialement vide, de volume $V = 10,0$ L maintenu à 700 K, on introduit les quantités n_1 et n_2 de carbonate de cobalt et de carbone.

Déterminer les valeurs minimales de n_1 et n_2 pour que les deux équilibres puissent être atteints.

2.6. Préciser, en argumentant votre réponse, si les équilibres (1) et (2) subissent un déplacement, et si oui dans quel sens, dans les deux cas suivants :

-ajout de carbone à température T et volume V constants ;

-ajout de dioxyde de carbone à température T et volume V constants.

3. carbonatation de l'oxyde de cobalt

3. On ne s'intéresse qu'à l'équilibre 1. On introduit dans une enceinte de volume $V=10,0$ L° à 700K, 1 mol de CoO et n mol de CO₂. Donner l'évolution de $P(\text{CO}_2)$ en fonction de n.

Données à 298 K :

• Numéro atomique du cobalt : Z = 27

• Grandeurs molaires standard :

	C(s)	CO(g)	CO ₂ (g)	CoO(s)	CoCO ₃ (s)
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	5,7	197	213	53	132
$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	-110	-393	-238	-710

• Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits, $R = 8,31$ J.K⁻¹.mol⁻¹