

PARTIE A

CHIMIE INORGANIQUE

Autour des catalyseurs de la synthèse OXO du 2-éthylhexan-1-ol

Le sujet de chimie inorganique comprend deux parties indépendantes consacrées aux aspects thermodynamiques et cinétiques des réactions d'hydroformylation et d'hydrogénation et plus particulièrement aux catalyseurs utilisés dans les réactions de synthèse industrielle du 2-éthylhexan-1-ol :

- Catalyseurs de la réaction d'hydroformylation : le complexe d'hydrure de cobalt tétracarbone et le complexe rhodium-triphénylphosphine
- Catalyseur de la réaction d'hydrogénation : le nickel de Sabatier

De nombreuses questions sont indépendantes et ne nécessitent pas toujours d'avoir des connaissances spécifiques sur le sujet car de nombreuses informations sont fournies dans l'énoncé. Pour les catalyseurs, par exemple, on rappelle la définition et les propriétés ci dessous.

Un catalyseur est une espèce chimique qui, mise en contact avec les réactifs, permet d'augmenter la vitesse de la réaction dans laquelle ils interviennent, sans en modifier l'état d'équilibre final. Quand la transformation est achevée, le catalyseur se retrouve chimiquement inchangé ; il intervient dans le mécanisme de la réaction mais est régénéré, aussi il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

Données

Numéros atomiques Z :

| Élément | Cobalt | Carbone | Oxygène | Hydrogène | Phosphore |
|---------|--------|---------|---------|-----------|-----------|
| Z | 27 | 6 | 8 | 1 | 15 |

Rayon atomique du cobalt : $r = 125 \text{ pm}$

Electronégativité χ dans l'échelle de Pauling :

| Atome | Cobalt | Hydrogène |
|--------|--------|-----------|
| χ | 1,9 | 2,2 |

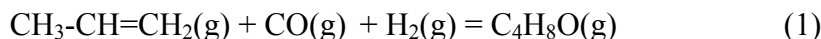
$$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$$

$$1,0 \text{ bar} = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

1. Étude des catalyseurs utilisés dans la réaction d'hydroformylation

1.1. Étude thermodynamique de la réaction d'hydroformylation

Dans le cas du propène, l'équation de la réaction d'hydroformylation s'écrit :



L'enthalpie standard de réaction à 25 °C est $\Delta_r H^\circ = -125 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ est en fait un mélange de deux isomères : le butanal $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$ et l'isobutanal $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CHO}$.

- 1.1. 1. Quel est l'effet sur l'équilibre (1) d'une élévation de température ? Justifier.
- 1.1.2. A température constante, quel est l'effet sur cet équilibre d'une augmentation de la pression totale? Justifier.
- 1.1.3. Expliquer pourquoi il est opportun d'utiliser un catalyseur dans un réacteur industriel.
- 1.1.4. A partir d'un mélange initial $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2(\text{g}) / \text{CO}(\text{g}) / \text{H}_2(\text{g})$ de composition molaire respective 3/1/1, le taux de conversion du propène est de 0,2 sous une pression de 30 bar et à une température de 550 K.
 - a. Ecrire l'expression de la constante d'équilibre K.
 - b. On rappelle que le taux de conversion est égal au quotient de la quantité de propène transformé sur la quantité de propène initial. La transformation est-elle totale ?
 - c. Le mélange réactionnel contenant initialement 300 moles de propène, déterminer la quantité de matière de propène présent à l'équilibre ainsi que celle des autres réactifs et des produits.
 - d. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K dans les conditions de la réaction.
 - e. Comment évolue la constante d'équilibre K si on augmente la température ? la pression ? la quantité initiale de propène ?

1.2. Première catalyse industrielle : catalyseur à base de cobalt

Le procédé, dit classique ou conventionnel, utilise le cobalt ou ses complexes : le catalyseur est l'hydrure de cobalt tétracarbone $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Ce procédé nécessite de fortes températures (110 à 170° C) et de fortes pressions(200 à 300 bar).

- 1.2.1. L'atome de cobalt et l'ion cobalt Co^{2+}
 - a. Donner la structure électronique, à l'état fondamental, de l'atome de cobalt.
 - b. Indiquer la place (ligne et colonne) de l'élément cobalt dans la classification périodique.
 - c. Justifier le fait que le cobalt est un élément de transition.
 - d. Donner la structure électronique, à l'état fondamental, de l'ion Co^{2+} .
- 1.2.2. Le cobalt se présente, à l'état solide, sous deux structures cristallines : une structure hexagonale compacte, stable en dessous de 400 °C et une structure

cubique à faces centrées stable au-dessus de 400 °C. On s'intéressera à cette dernière structure métallique.

- Représenter la maille élémentaire de la structure cubique à faces centrées.
- En supposant qu'il y a contact entre les atomes les plus proches, établir la relation liant l'arête de la maille a et le rayon atomique r du cobalt. Calculer numériquement a .
- Déterminer le nombre d'atomes de cobalt par maille.
- Établir l'expression littérale de la compacité c de la structure c'est à dire le rapport entre le volume occupé par les atomes dans la maille et le volume total de la maille, puis calculer sa valeur.

On considèrera qu'un ion de rayon r est assimilable à une sphère et occupe

donc un volume égal à $\frac{4}{3} \pi r^3$.

- 1.2.3. La réaction d'hydroformylation est catalysée par un complexe, l'hydrure de cobalt tétracarbonyle $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Le catalyseur peut être introduit directement sous forme de complexe $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ou être synthétisé *in situ* en introduisant dans le réacteur, avec les réactifs de la réaction d'hydroformylation, le cobalt sous forme métallique.
- Écrire l'équation de la réaction de synthèse du complexe dans le réacteur à partir du cobalt sous forme métallique.
 - Qu'est-ce qu'un complexe ? Pourquoi l'atome de cobalt peut-il former un complexe ?
 - Après avoir rappelé la règle de l'octet, donner le schéma de Lewis de la molécule de monoxyde de carbone. Expliquer alors pourquoi le monoxyde de carbone joue un rôle de ligand dans le complexe $\text{HCo}(\text{CO})_4$.
 - Montrer qu'en s'entourant des quatre ligands CO et d'un atome d'hydrogène, l'atome de cobalt acquiert une structure stable.
 - Énoncer la règle de Gillespie (théorie VSEPR) concernant la géométrie des molécules. Sachant que cette règle peut s'appliquer aux complexes, prévoir la géométrie du complexe $\text{HCo}(\text{CO})_4$.
 - Qu'est ce que l'ion hydrure ? Expliquer alors pourquoi le complexe est appelé hydrure de cobalt tétracarbonyle.

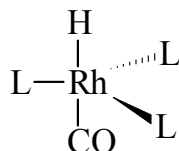
1.3. Catalyse actuelle à base de rhodium

Le procédé, le plus utilisé actuellement pour la réaction d'hydroformylation, a été mis au point en 1975 ; il s'agit d'une catalyse homogène faisant intervenir un catalyseur à base de rhodium. La préparation du catalyseur est la suivante : le Rhodium, sous forme d'hydrure carbonyle, $\text{HRh}(\text{CO})_4$ est mis en présence d'un ligand, la triphénylphosphine (L), pour former le complexe rhodium-triphénylphosphine ; ce dernier se présente sous la forme $\text{HRhCO}(\text{L})_3$. Ce catalyseur se trouve être très soluble dans le milieu réactionnel organique, dans les conditions de la réaction d'hydroformylation qui a lieu dès 20°C et sous faible pression.

1.3.1. A propos du catalyseur

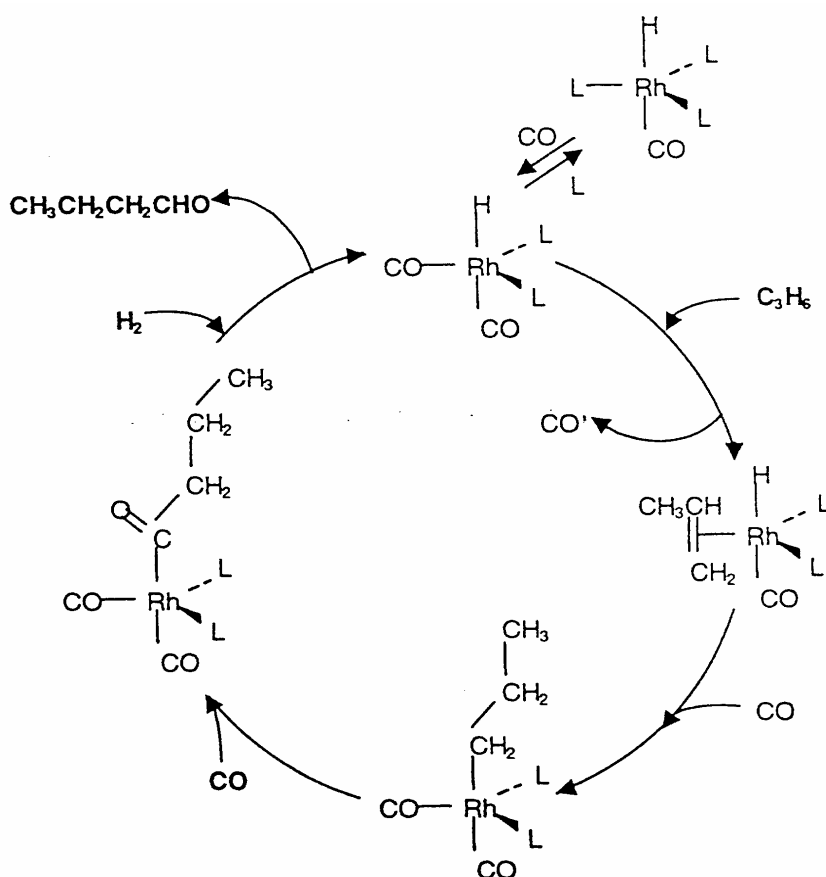
- Écrire l'équation de la réaction de synthèse du catalyseur $\text{HRhCO}(\text{L})_3$.
- La triphénylphosphine (L) est issue de la phosphine de formule PH_3 . Comment expliquer que la triphénylphosphine joue le rôle de ligand.

c. Justifier le fait que le complexe $\text{HRhCO}(\text{L})_3$ adopte la géométrie suivante :



1.3.2. A propos du mécanisme de la réaction catalysée

- Justifier le fait que cette catalyse au rhodium soit un procédé de catalyse homogène.
- Le mécanisme de la réaction catalysée est donné, ci-dessous, sous la forme d'un cycle catalytique. A chaque étape, des réactifs entrent dans le cycle et/ou ils proviennent de la réaction précédente ; les produits formés à chaque étape, sortent du cycle et/ou sont les réactifs de l'étape suivante.



- Écrire l'équation :

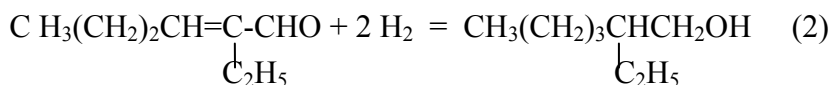
- o de la réaction d'amorçage du processus par le complexe de rhodium,
- o de la réaction faisant intervenir le propène comme réactif.

- Justifier le rôle catalytique du complexe de rhodium.

1.3.3. Dans quel domaine de la vie courante utilise-t-on également les propriétés catalytiques du rhodium?

2. Autour du nickel de Sabatier, catalyseur de la réaction d'hydrogénation

La dernière étape de la synthèse du 2-éthylhexan-1-ol est la réaction d'hydrogénation du 2-éthylhexèn-2-al selon:



Cette réaction d'hydrogénation nécessite la présence d'un catalyseur à base de nickel ou de cuivre. Le chimiste français Paul Sabatier a été un des précurseurs dans l'étude de l'hydrogénation catalytique utilisant un métal de transition et ses travaux lui ont valu, avec Victor Grignard, le prix Nobel de chimie en 1912.

2.1. La découverte des propriétés du nickel par Sabatier

En collaboration étroite avec son collègue Senderens, de l'Institut Catholique de Toulouse, Sabatier, inspiré par les recherches de Moissan (action de l'acétylène ou éthyne sur le nickel, le cobalt et le fer préparés par réduction de leur oxyde par le dihydrogène : on obtient alors des « métaux réduits »), continue l'étude de ce type de réactions en utilisant l'éthylène(éthène) comme hydrocarbure insaturé. Avec les trois métaux réduits juste avant l'emploi et maintenus à 300 °C, ils obtiennent un important dépôt de noir de fumée et un gaz renfermant une forte proportion d'éthane. Ils interprètent ce résultat en supposant que l'hydrocarbure utilisé est partiellement décomposé, donnant du carbone solide et du dihydrogène, qui réduit une nouvelle fraction d'éthylène pour donner de l'éthane. Pour vérifier leur hypothèse, ils font passer l'éthylène et du dihydrogène sur une colonne de nickel réduit. Ils constatent que, si le dihydrogène est en excès et si les gaz sont purs, le nickel ne s'altère pas, et que l'on peut transformer de grands volumes d'éthylène en éthane.

Un important procédé d'hydrogénation catalytique vient d'être découvert, et un nouveau et vaste domaine, dont l'importance et l'universalité ne cesseront de s'affirmer, s'ouvre à la recherche en chimie organique. Ce procédé d'hydrogénation utilisant des températures relativement basses évite les réactions d'isomérisation et de polymérisation.

Le nickel de Sabatier est surtout utile quand on veut effectuer des hydrogénations sélectives.

2.1.1. A propos de la découverte de Sabatier

- D'après le texte sous quelle forme se trouve le nickel lors de son action catalytique ? Comment est-il obtenu ?
- Écrire l'équation de la première réaction effectuée par Sabatier et Senderens avec le nickel ?
- Comment leur est venue l'idée d'utiliser le nickel comme catalyseur d'hydrogénation ? Quelle réaction a été alors étudiée ?

2.12. La préparation industrielle du nickel de Sabatier

Le nickel de Sabatier est préparé de la façon suivante :

-Dissociation thermique du carbonate de nickel : $\text{NiCO}_3(\text{s}) = \text{NiO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

-Réduction de l'oxyde de nickel par le dihydrogène : $\text{NiO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{Ni}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

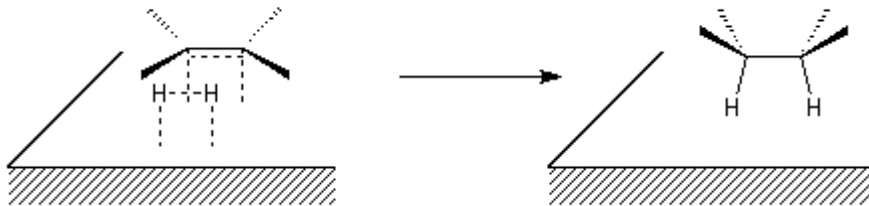
A 573 K, la constante d'équilibre de la réaction de réduction de l'oxyde de nickel vaut $K = 530$.

- Exprimer la constante d'équilibre K .
- Déterminer les valeurs des pressions partielles en dihydrogène et en vapeur d'eau à l'équilibre si la pression totale est égale à 1,5 bar.

2.2. Le mécanisme de l'hydrogénation catalytique

Voici les hypothèses déjà faites par Sabatier sur le mécanisme de la réaction : "j'admets que le dihydrogène agit sur le métal en donnant très rapidement sur sa surface une combinaison. L'hydrure ainsi engendré est facilement et rapidement dissociable, et s'il est mis en présence de matières capables d'utiliser le dihydrogène, il le leur cède en régénérant le métal qui recommence indéfiniment le même effet."

Actuellement, le caractère syn (cis) de l'addition de dihydrogène peut être interprété grâce au modèle suivant dans lequel les réactifs adsorbés à la surface du catalyseur sont dans une disposition géométrique favorable pour la réaction d'addition.



On décompose habituellement le mécanisme de cette catalyse en cinq étapes :

- Diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur,
- Adsorption (fixation) des réactifs sur la surface du catalyseur,
- Réaction chimique sur la surface du catalyseur,
- Désorption des produits (rupture des liaisons entre un corps adsorbé et le métal),
- Diffusion des produits vers l'extérieur.

2.2.1. Indiquer quelles sont les étapes du mécanisme décrites par Sabatier. Quelle(s) propriété(s) du catalyseur évoque-t-il ?

2.2.2. La catalyse étudiée est-elle homogène ou hétérogène ? Justifier.

2.2.3. La vitesse d'hydrogénation est d'autant plus grande que l'on forme rapidement les produits de la réaction.

- Cette vitesse dépend-elle de la géométrie du catalyseur ?
- Cette vitesse augmente-t-elle toujours si on augmente les quantités de matière de dihydrogène et d'alcène dans le réacteur ? Justifier.

2.2.4. Le nickel de Sabatier est surtout utile quand on veut effectuer des hydrogénations sélectives car on peut mettre à profit les différences de vitesse d'hydrogénation. D'après le modèle proposé :

- prévoir de l'éthène (éthylène) ou du propène celui qui va être le plus rapidement hydrogéné.
- prévoir le résultat de l'action d'une mole de dihydrogène sur une mole de $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ en présence de Ni.

2.2.5. Pourquoi peut-on hydrogéner un alcène à plus basse température en présence de nickel de Sabatier qu'en l'absence de catalyseur ?