

SESSION 2016

AGRÉGATION CONCOURS EXTERNE

Section : PHYSIQUE – CHIMIE
Option : PHYSIQUE

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.

De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous 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.

L'hydrogène : de la production aux applications

L'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'Univers. Sur Terre, à l'état naturel, il n'est pas présent sous forme de corps pur mais se retrouve principalement sous forme d'oxyde (eau) et d'hydrocarbures. Il est envisagé d'utiliser le dihydrogène comme molécule pour le stockage de l'énergie, par exemple ; son utilisation comme carburant pour les véhicules automobiles serait un moyen pour réduire la pollution dans les grandes villes. Le dihydrogène peut être utilisé comme carburant dans un moteur à explosion ou être exploité pour alimenter une pile à combustible qui permettra une motorisation électrique. Malgré ces possibles avantages, l'utilisation du dihydrogène en dehors de l'industrie chimique est peu répandue en raison des problèmes de sécurité et de distribution que ce « carburant » pose. Nous allons étudier certains aspects de la chimie de cet élément.

Les différentes parties et sous-parties de cette épreuve sont largement indépendantes. Chaque réponse doit être correctement rédigée et justifiée par des arguments précis et concis.

Données

Sauf indication contraire, les grandeurs indiquées sont données à $T = 298 \text{ K}$ et sous pression atmosphérique.

Constantes :

$$\alpha = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$$

$$\text{Constante des gaz parfaits : } R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

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

$$\text{Charge élémentaire : } e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$$

Numéro atomique et masse molaire atomique :

Élément	H	Li	C	N	O	Al	P	Cl	Rh	Pd
Numéro atomique, Z	1	3	6	7	8	13	15	17	45	46
Masse molaire / g.mol^{-1}	1,0	6,9	12,0	14,0	16,0	27,0	31,0	35,5	102,9	106,4

Donnée cristallographique : palladium, paramètre de maille : $a = 388 \text{ pm}$

Données thermodynamiques :

	CO(g)	CH ₄ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ (g)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	- 110,5	- 74,8	- 393,5		- 241,8	
$S^\circ / \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	197,6	186,2	213,8	130,6	188,8	205,1

Constantes thermodynamiques :

- Constantes d'acidité

$$pK_{a1} (\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0 \quad pK_{a2} (\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13,0 \quad pK_a (\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,8$$

- Constante de solubilité

$$pK_s (\text{CuS}) = 35,2$$

- Potentiels standard par rapport à l'ESH

$$E_1^0 (\text{S}/\text{H}_2\text{S}(\text{aq})) = 0,14 \text{ V} \quad E_2^0 (\text{S}/\text{H}_2\text{S}(\text{g})) = 0,17 \text{ V} \quad E_3^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

$$E_4^0 (\text{HSO}_4^-/\text{S}) = 0,34 \text{ V} \quad E_5^0 (\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V} \quad E_6^0 (\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}$$

I. Production du dihydrogène

Le dihydrogène est produit industriellement très majoritairement (95 %) par des réactions de vaporéformage qui consistent à faire réagir, à haute température, un hydrocarbure ou du charbon avec de l'eau. Dans le cas du méthane, la transformation est modélisée par les équations suivantes :



et



1. Calculer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ à 298 K de chacune des réactions (1) et (2).
2. Définir la constante d'équilibre K_1° de la réaction (1) et calculer sa valeur à 298 K. Conclure.
3. Indiquer l'effet d'une augmentation de température, à pression constante, sur les équilibres (1) et (2). En précisant les approximations effectuées, calculer K_1° à 1150 K.
4. Indiquer l'effet d'une augmentation de pression totale, à température et volume constants, sur l'équilibre (1).
5. En déterminant la variance du système chimique, montrer qu'il est possible d'atteindre les deux équilibres simultanément.
6. Préciser l'effet de l'introduction de diazote sur l'équilibre (1) à pression et température constantes.

La composition (en % molaire) du mélange à la sortie du réacteur ($P = 3 \text{ MPa}$, $T = 1150 \text{ K}$) est donnée dans le tableau suivant :

Espèce chimique	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O
% molaire	50	8,0	6,5	2,0	34,5

7. Proposer une démarche pour retrouver les proportions initiales en fonction de cet état final. Définir et déterminer la valeur du taux de conversion du méthane.

8. Une source de chaleur est nécessaire pour maintenir constante la température d'un réacteur où se déroule la réaction (1). En supposant que le transfert thermique est assuré par la combustion du méthane ($\Delta_r H_{comb}^o(\text{CH}_{4(g)}) = -802,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), calculer la masse minimale de dioxyde de carbone produite par gramme de dihydrogène obtenu (détailler les étapes du raisonnement et justifier les relations utilisées). Commenter le résultat obtenu.

Un deuxième mode de synthèse du dihydrogène est utilisé industriellement, même s'il ne représente seulement que 5 % de la production totale : il s'agit de l'électrolyse de l'eau. Pour limiter les pertes énergétiques, il est indispensable d'optimiser ce procédé. Afin d'assurer une bonne conduction électrique de la solution, la transformation est réalisée en milieu fortement basique obtenu par ajout de soude dans l'électrolyseur.

9. En supposant les couples redox rapides, écrire les équations des réactions possibles à chacune des électrodes. En déduire le bilan de l'électrolyse si les deux électrodes sont en platine.

10. Démontrer que $\frac{d(E)}{dT} = \frac{\Delta_r S}{nF}$, E étant la tension aux bornes de la cellule et n le nombre d'électrons échangés. Préciser quelle conclusion on peut en tirer.

11. Dans la pratique, l'électrolyse est effectuée à haute température ($\theta = 120 \text{ }^\circ\text{C}$). Justifier ce choix.

II. Purification du dihydrogène

Le dihydrogène produit par vaporéformage peut contenir des impuretés provenant du gaz naturel utilisé. Pour l'utilisation ultérieure du dihydrogène, il est nécessaire de les éliminer. La méthode la plus courante est décrite dans le document 1 ci-dessous.

L'adsorption modulée en pression ou PSA (*Pressure Swing Adsorption*) est le procédé le plus répandu pour la production industrielle du dihydrogène à très haute pureté, pouvant atteindre 99,9999 %. Ce procédé est basé sur le phénomène d'adsorption, qui est un phénomène d'interaction entre des molécules en phase fluide et un solide adsorbant. L'intensité de ces interactions varie avec la nature des molécules et du solide adsorbant. Dans le cas de la production du dihydrogène par adsorption, les molécules d'impuretés (diazote, mono et dioxyde de carbone, hydrocarbures légers, chlorure d'hydrogène...) présentent des interactions molécules/adsorbant plus fortes que les interactions dihydrogène/adsorbant. Les impuretés étant retenues (adsorbées) sélectivement par l'adsorbant, le dihydrogène peut être purifié.

Plus la pression partielle d'une espèce à adsorber est élevée en phase gazeuse, plus le solide adsorbant est chargé en cette espèce. Ainsi, en jouant sur les pressions partielles des impuretés en phase gazeuse, il est possible de faire varier les quantités d'impuretés adsorbées.

D'un point de vue pratique, une fois l'adsorbant saturé d'impuretés, il doit être régénéré (par désorption) ; c'est pourquoi le procédé fonctionne en mode cyclique. La régénération se fait alors en baissant la pression en phase gazeuse, de manière à baisser les pressions partielles des impuretés, et donc les désorber. La désorption des impuretés entraîne la perte d'une partie du dihydrogène produit dans la purge.

Généralement plusieurs solides adsorbants différents sont utilisés sous forme de couches successives : gels de silice, charbons actifs et zéolithes.

12. Indiquer, pour N_2 , CO_2 et HCl , le type d'interaction entre ces espèces et le solide adsorbant. Montrer la nécessité de travailler avec des solides de natures différentes.

13. Expliquer l'observation : « les molécules d'impuretés présentent des interactions molécules/adsorbant plus fortes que les interactions dihydrogène/adsorbant ».

14. Justifier l'influence de la pression dans l'équilibre gaz/molécule adsorbée. Expliquer comment ce résultat est mis à profit dans le procédé de purification.

III. Stockage du dihydrogène

Une difficulté importante pour l'utilisation du dihydrogène comme vecteur d'énergie est le stockage. Plusieurs méthodes sont possibles, dont le stockage sous forme d'hydrure métallique, étudié dans la suite. Le palladium, métal hôte, cristallise dans une maille cubique à faces centrées de paramètre a .

15. Indiquer quelle est la coordinence du palladium dans le métal.

16. Calculer la masse volumique du palladium.

17. Indiquer les types de sites interstitiels présents dans la maille, préciser leurs positions dans la maille et les dénombrer. Un schéma clair est demandé.

18. Déterminer le rayon des cavités formées pour chaque type de site.

19. Le rayon de l'ion hydrure est de 37 pm. En déduire la formule limite de type Pd_nH du composé d'insertion.

20. Déterminer la valeur de la masse de dihydrogène disponible par kilogramme de palladium.

Afin d'étudier l'éventuelle formation d'espèces chimiques de stœchiométrie comprise entre Pd et Pd_nH , on mesure l'évolution de la pression lors d'une diminution du volume de l'enceinte contenant une mole de palladium et une mole de dihydrogène.

La courbe obtenue à 200 °C est représentée ci-dessous (figure 1).

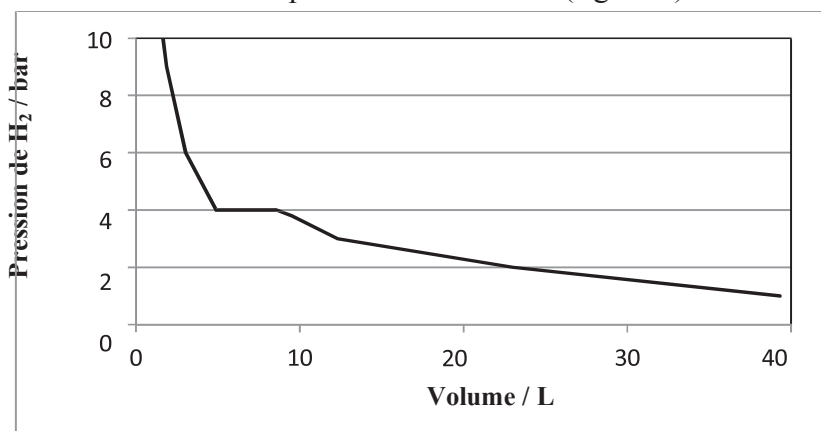


Figure 1 : Évolution de la pression de dihydrogène en fonction du volume de l'enceinte lors d'une compression isotherme, à $T = 473$ K (d'après L. Gillespie et L. Galstaun J. Am. Chem. Soc. 1936)

21. Proposer une interprétation de l'existence d'un plateau de pression lors de la diminution de volume.

22. La même expérience effectuée à différentes températures permet de construire le diagramme de phase ci-dessous (figure 2) : interpréter ce diagramme. En déduire la stœchiométrie des composés définis qui y apparaissent.

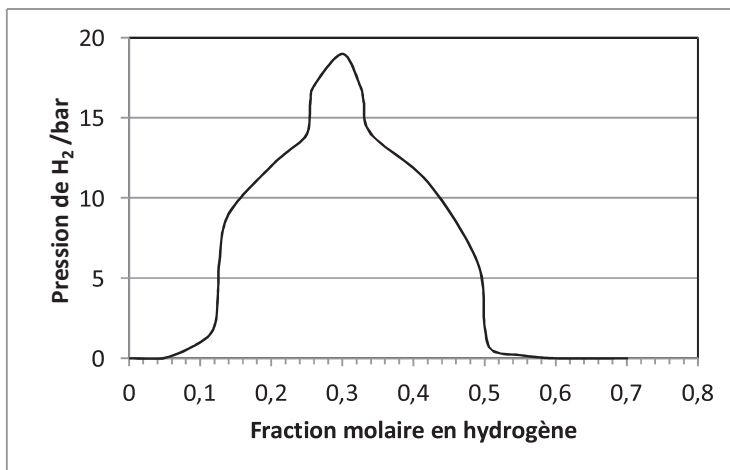


Figure 2 : Évolution de la pression de dihydrogène en fonction de la fraction molaire en hydrogène pour le système PdH (d'après L. Gillespie et L. Galstaun J. Am. Chem. Soc. 1936)

Le gaz obtenu après purification du dihydrogène peut contenir des traces de sulfure d'hydrogène H₂S. Il est indispensable d'éliminer complètement le sulfure d'hydrogène lors d'un stockage du dihydrogène sous forme d'hydrure métallique. Pour cela, le gaz produit passe dans une solution aqueuse basique (pH = 10) pour le séparer du sulfure d'hydrogène.

On dose une solution aqueuse (S₀) de sulfure d'hydrogène de concentration molaire C_a par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration molaire C_b = 5,0 × 10⁻³ mol.L⁻¹. Un volume V (en mL) de solution de soude (S_b) est versé dans une prise d'essai V₀ = 25,0 mL de solution de sulfure d'hydrogène à laquelle on a ajouté initialement 100 mL d'eau. On obtient la courbe ci-après (figure 3). Le volume à l'équivalence est noté V_e.

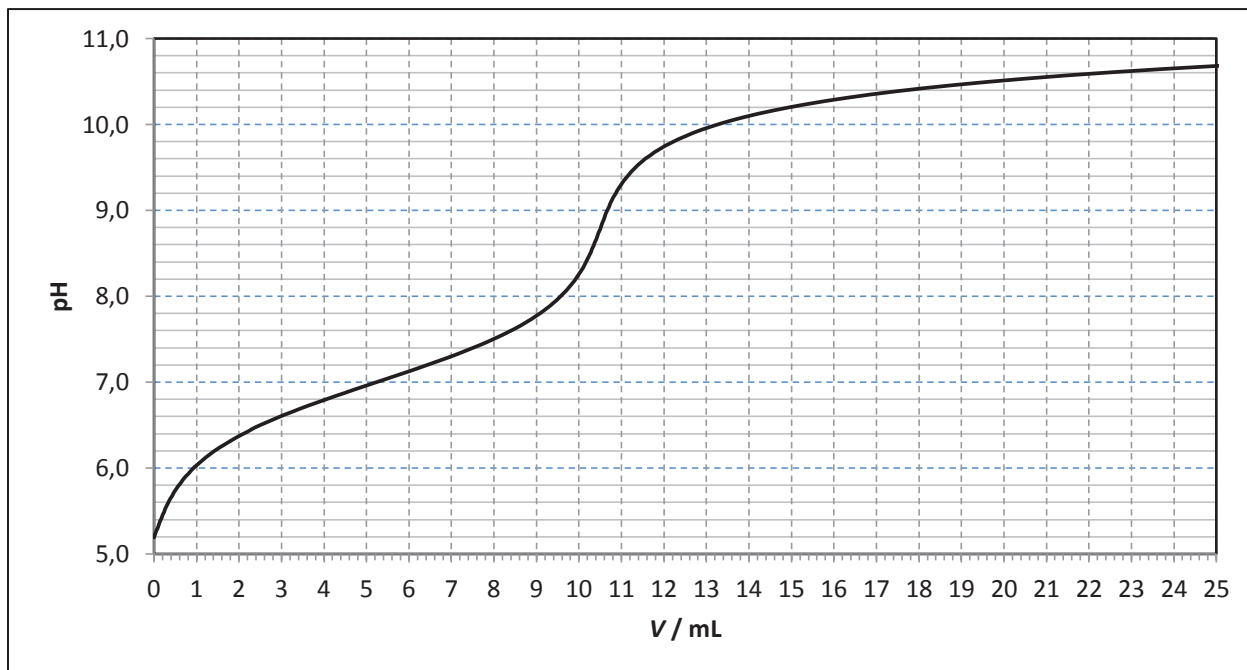


Figure 3 : Simulation du dosage de la solution de sulfure d'hydrogène par une solution de soude de concentration $C_b = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

23. Donner le nom des électrodes nécessaires à la réalisation d'un tel suivi.

24. Expliquer comment on pouvait prévoir la présence d'un seul saut de pH.

Par la suite, on étudie la partie du dosage située avant l'équivalence. Les mesures sont données dans le tableau ci-dessous :

V / mL	0	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5	9,0
pH	5,2	6,2	6,6	6,9	7,1	7,4	7,8

25. Établir, en précisant les approximations effectuées, la relation $h.V = Ka_1.(V_e - V)$ où h représente la concentration en ions oxonium ($h = [\text{H}_3\text{O}^+]$).

26. En déduire une représentation graphique permettant de déterminer V_e et Ka_1 .

27. Déterminer par une méthode numérique les valeurs de V_e et de Ka_1 . En déduire la concentration C_a de la solution de sulfure d'hydrogène.

Dans une deuxième expérience, quand le pH atteint une valeur de 10, soit après ajout de 13 mL de solution de soude (S_b), on introduit, sans variation de volume, 10^{-4} mol de chlorure de cuivre (II), $\text{CuCl}_2(\text{s})$.

28. Déterminer la composition et le pH de la solution après l'ajout de $\text{CuCl}_2(\text{s})$.

La dissolution du sulfure d'hydrogène dans une solution acide peut être limitée par la solubilité de ce gaz dans l'eau.

29. Calculer la concentration maximale du sulfure d'hydrogène dans l'eau pure en fonction de la pression partielle en H_2S de 0,01 bar, à partir des données sur les potentiels standard.

30. En déduire l'expression de la solubilité du sulfure d'hydrogène dans une solution aqueuse en fonction du pH pour une pression de 0,01 bar en H_2S . Justifier alors le choix du pH de la solution utilisée pour faire barboter le gaz à purifier.

Si la dissolution est faite dans une solution basique, il est plus simple d'effectuer un dosage par oxydation des ions sulfure. Dans ce cas, le dosage est effectué en utilisant de l'eau oxygénée.

Le diagramme potentiel-pH du soufre est représenté ci-dessous (figure 4), pour une concentration totale en soufre $C_S = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

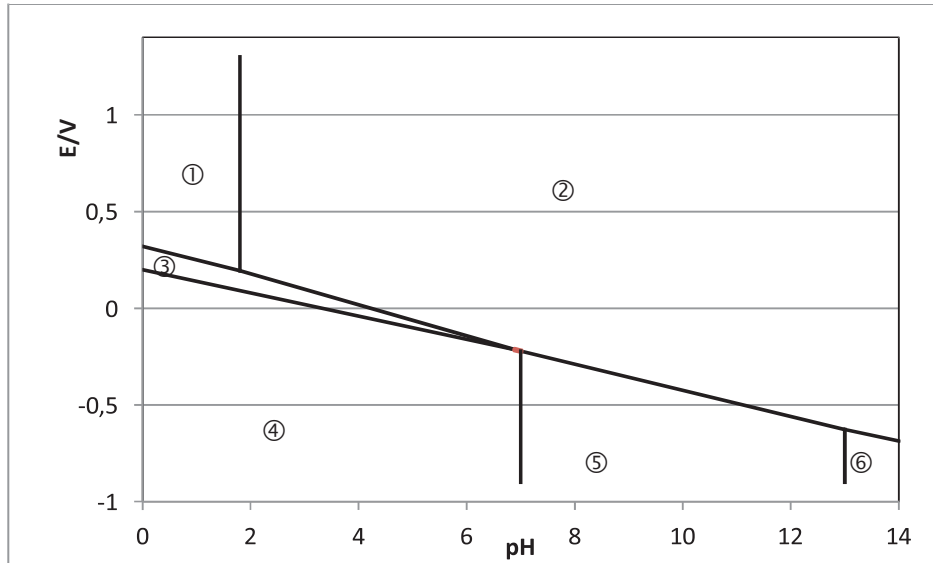


Figure 4 : Diagramme potentiel-pH pour une concentration en soufre $C_S = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

31. Indiquer les espèces chimiques présentes dans les domaines de prépondérance ou d'existence repérés par un numéro de ① à ⑥. Déterminer l'équation de frontière valide lorsque $\text{pH} = 10$.

32. Proposer une structure de Lewis minimisant les charges pour l'ion sulfate. Proposer une structure de Lewis pour l'ion peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et indiquer le nombre d'oxydation du soufre dans cet ion.

33. Écrire l'équation de la réaction du dosage en milieu basique ($\text{pH} = 10$).

34. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction et préciser si celle-ci est utilisable pour un dosage.

La courbe intensité-potential $j = f(E)$ pour la solution initiale, à $\text{pH} = 10$, est donnée ci-dessous (figure 5). E_D est le potentiel par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) choisi pour le dosage.

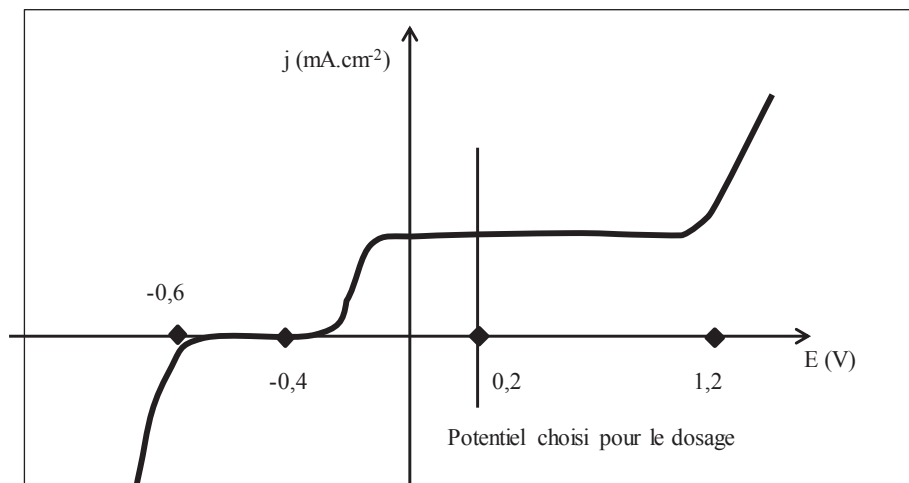


Figure 5 : Courbe intensité-potential de la solution avant dosage.

35. Identifier les réactions responsables des vagues d'oxydation et de réduction.

36. Justifier la forme des vagues d'oxydo-réduction.

37. Dans le cas d'un système rapide, l'équation de la courbe $j = f(E)$ est la suivante :

$$j = \frac{[red] \exp((1 - \alpha)n\theta) - [ox] \exp(-\alpha n\theta)}{\frac{1}{k_0} + \frac{\exp((1 - \alpha)n\theta)}{k_{red}} + \frac{\exp(-\alpha n\theta)}{k_{ox}}}, \text{ avec : } \theta = \frac{F}{RT}(E - E^0)$$

α est un coefficient compris entre 0 et 1, k_{ox} et k_{red} sont des constantes de vitesse dépendant des espèces en solution, n est le nombre d'électrons échangés par le couple redox mis en jeu, k_0 est la constante de vitesse de transfert d'électrons si $E = E^0$.

En déduire l'expression du courant limite en oxydation pour le couple SO_4^{2-}/HS^- .

38. Indiquer comment évolue l'intensité de ce courant en fonction de la concentration en réducteur dans la solution

Le dosage de H_2S est effectué en suivant le protocole suivant :

On utilise un montage à trois électrodes, comportant une électrode de référence, une électrode de travail en platine (pour limiter les surtensions) et une contre-électrode. Le potentiel de l'électrode de travail est fixée à + 0,2 V par rapport à l'ESH. Un volume de 10 mL de la solution (S_{H_2S}) est placé dans un bécher et le pH est ajusté à une valeur de 10 par ajout de soude. La solution obtenue est dosée par une solution d'eau oxygénée de concentration $C_{ox} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On suit l'évolution de l'intensité du courant en fonction du volume de solution d'eau oxygénée versé. Les ions sulfate sont considérés comme électrochimiquement inertes.

39. Identifier les espèces électroactives dans la solution avant tout ajout d'eau oxygénée et avant l'équivalence.

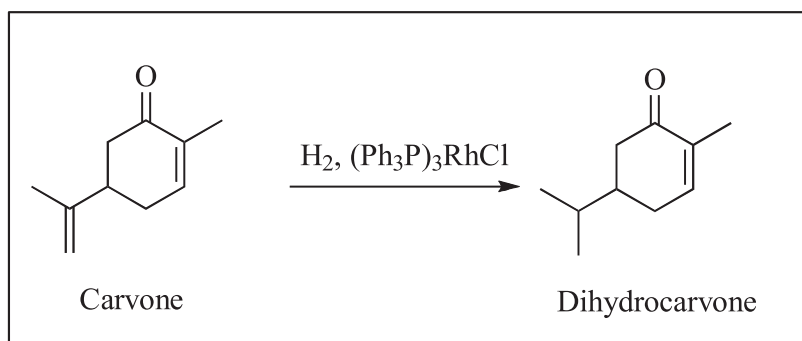
40. En déduire l'allure des courbes intensité-potentiel à la demi-équivalence, à l'équivalence (volume V_e) et lorsque le volume $V = 1,5 V_e$.

41. Justifier la valeur de la différence de potentiel imposée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. En déduire l'allure de la courbe de dosage $i = f(V)$, i étant l'intensité de courant mesurée et V le volume de solution d'eau oxygénée versé.

IV. Exemple d'utilisation du dihydrogène en chimie organique

Pour l'écriture des mécanismes réactionnels, les candidats pourront simplifier la représentation des molécules pour ne faire apparaître que le(s) groupe(s) concerné(s) par la transformation envisagée.

On précise les abréviations utilisées : Et- désigne le groupe éthyle C_2H_5- , Ph- le groupe phényle C_6H_5- et APTS, l'acide paratoluènesulfonique $CH_3C_6H_4SO_3H$.



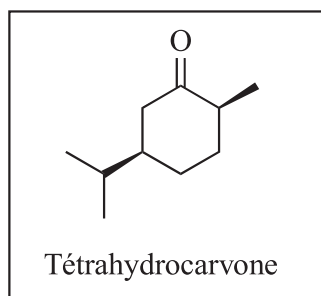
La carvone ou 2-méthyl-5-(1-méthyléthényl)cyclohex-2-én-1-one, dont une synthèse est résumée dans le document 2 sur la page suivante, est l'un des constituants principaux des huiles essentielles de menthe verte, carvi ou aneth. Cette molécule est également un précurseur intéressant pour la synthèse de composés naturels. Elle peut subir des transformations variées, par exemple des réductions par hydrogénation ; dans le cas de l'utilisation du catalyseur de Wilkinson, $(Ph_3P)_3RhCl$, en présence de dihydrogène gazeux, on obtient une dihydrocarvone selon le schéma ci-dessus.

42. Identifier le (ou les) centre(s) stéréogène(s) de la carvone.

43. Donner le nombre de stéréoisomères possibles ainsi que les relations existant entre eux.

44. Indiquer si la dihydrocarvone présente un nombre différent de stéréoisomères. Si oui, préciser sa valeur.

45. Si on réalise l'hydrogénation complète de la carvone, on obtient la tétrahydrocarvone. Dessiner la conformation la plus stable du stéréoisomère suivant de la tétrahydrocarvone :



Un protocole possible pour la réaction d'hydrogénation utilise le benzène comme solvant.

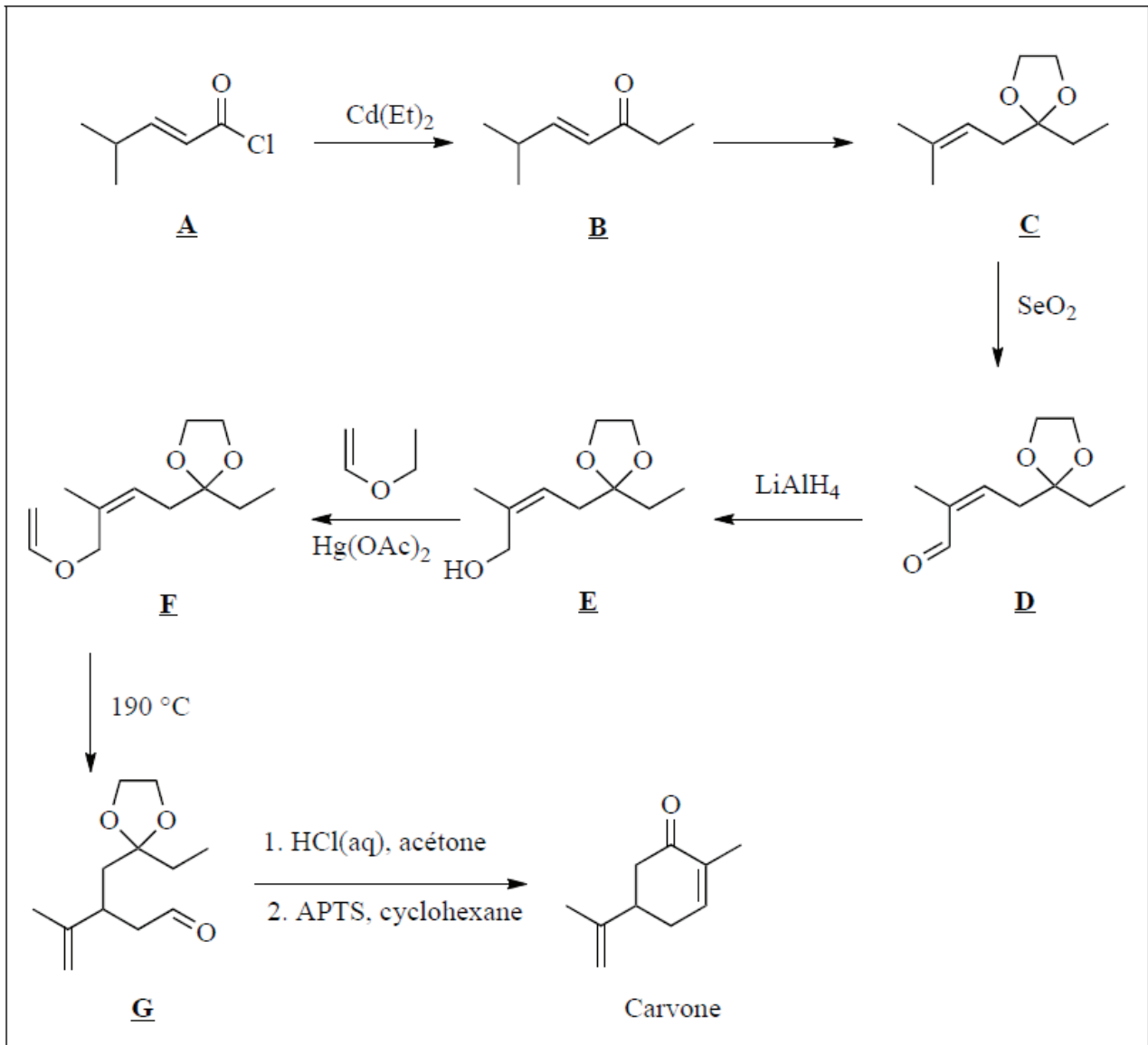
46. Indiquer à quelle catégorie, du point de vue toxicologique, appartient ce solvant. Proposer un solvant de remplacement ; une courte explication est attendue.

47. Dans la dihydrocarvone, une seule double liaison $C=C$ a réagi : préciser de quel type de sélectivité il s'agit. Proposer une explication.

48. Indiquer quelle technique spectroscopique permettrait facilement de vérifier que la transformation chimique attendue a bien eu lieu. Préciser les observations attendues.

49. Expliquer ce qu'on entend par l'expression «carvone racémique».

Les différentes étapes de la synthèse de la carvone sont données dans le document 2.



La première étape de la synthèse de la carvone (document 2) s'apparente à une synthèse magnésienne, l'organocadmien $\text{Cd}(\text{Et})_2$ réagissant de manière analogue à un organomagnésien mixte.

50. Indiquer quelles précautions sont à prendre lors de l'utilisation d'un organomagnésien mixte dans une synthèse.

51. Préciser les réactifs nécessaires à la transformation de la fonction cétone lors de la deuxième étape (**B** → **C**).

Écrire le mécanisme de cette transformation. Expliquer pourquoi cette transformation de la cétone s'accompagne de la migration de la double liaison C=C.

Protocole de l'étape 4 (passage de **D** à **E**)

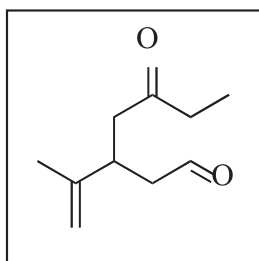
On ajoute progressivement 15 mL d'une solution d'éther diéthylique (ou éthoxyéthane) anhydre contenant 5 g de l'aldéhyde **D** à une suspension de tétrahydroaluminate de lithium (0,28 g) en excès dans 30 mL d'éther diéthylique anhydre afin de maintenir le reflux. L'ensemble est agité pendant une heure puis refroidi et hydrolysé dans une solution saturée de sulfate de sodium à 0 °C. On reprend la phase organique à l'éther diéthylique puis on la sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif, le mélange réactionnel est distillé sous pression réduite.

On obtient 4,5 g d'une huile incolore ($T_{eb} = 125-8\text{ °C}/3-4\text{ mmHg}$)

(D'après O. P. Vig, S. D Sharma, S. Chander, I. Raj Indian J. Chem. 1966)

52. Expliquer le rôle de la transformation de la fonction cétone dans la synthèse.
53. Déterminer la valeur du rendement de cette étape.
54. Expliquer pourquoi on utilise de l'éther diéthylique «anhydre».
55. Proposer un protocole pour effectuer le séchage d'une phase organique.
56. Dessiner le schéma du montage de la distillation fractionnée.
57. Écrire le mécanisme simplifié de l'action du tétrahydroaluminate de lithium (modélisé par l'ion hydruure) sur le composé **D** pour conduire au composé **E**.

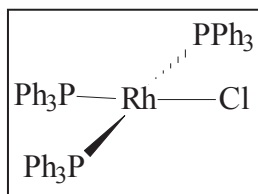
Lors de la dernière étape, un composé **X** se forme intermédiairement mais n'est pas isolé :



58. Identifier les fonctions chimiques présentes dans le composé **X**.
59. Préciser quelle transformation a lieu à partir de **X** pour conduire à la carvone sachant que cette réaction peut également être menée en milieu basique.
60. L'une des caractérisations possibles de la carvone obtenue est la détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale en spectroscopie UV-visible : $\lambda^{\text{EtOH}} = 235\text{ nm}$.
Indiquer à quel domaine du spectre électromagnétique appartient cette longueur d'onde. En déduire la nature du matériau de la cuve à utiliser.
61. «EtOH» inscrit en exposant précise le solvant à utiliser pour la détermination expérimentale : expliquer pourquoi cette information est indispensable pour la caractérisation.

V. Étude du mécanisme d'hydrogénation

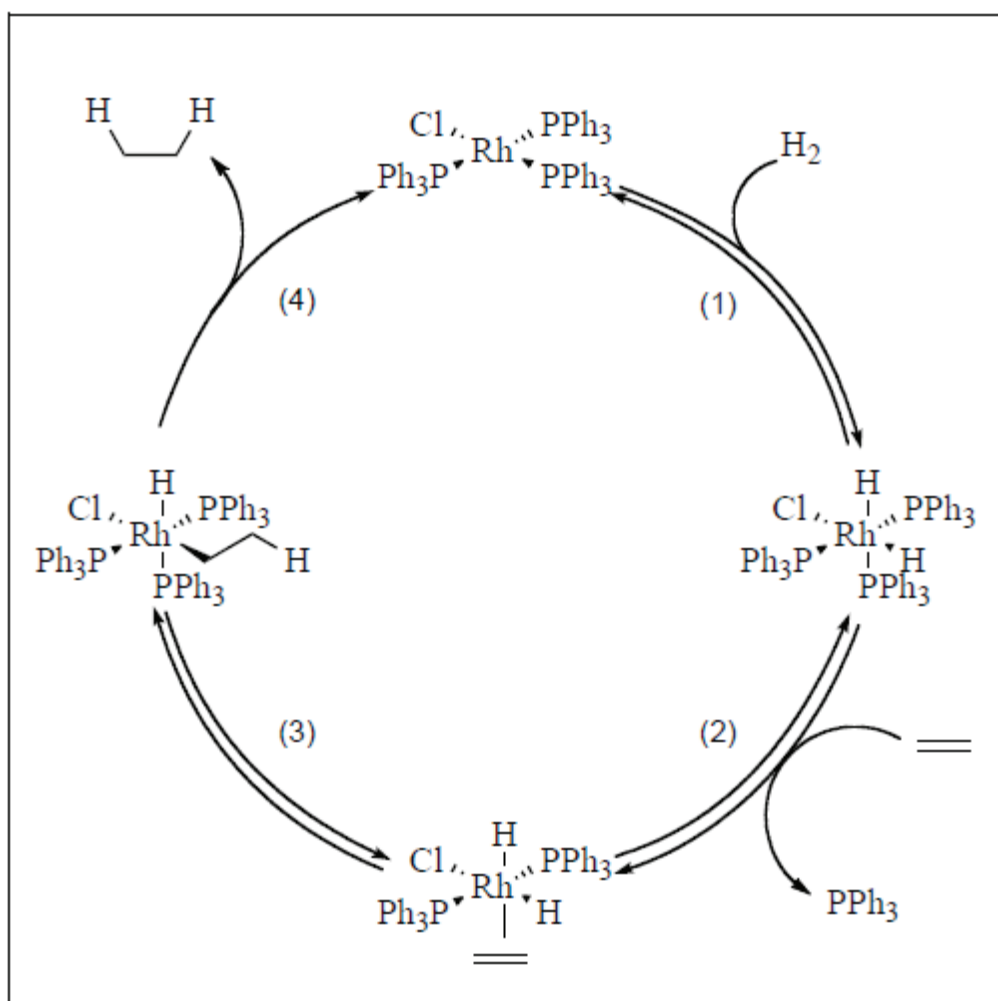
L'étape d'hydrogénation de la double liaison de la carvone, modélisée par l'éthène (éthylène) dans cette partie, est réalisée en présence de catalyseur organométallique, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. La structure du complexe est la suivante :



62. Donner la configuration électronique du rhodium métallique. Nommer les règles utilisées pour définir cette configuration

63. Donner le nombre d'oxydation du chlore dans le complexe. Justifier que le degré d'oxydation du rhodium dans le complexe est de +I.

Le mécanisme proposé pour le cycle catalytique est donné dans le document 3 ci-dessous. Les trois premières étapes sont renversables tandis que la quatrième ne l'est pas.



Document 3 : Cycle catalytique d'hydrogénation d'un alcène par le complexe du rhodium

64. Identifier les différentes étapes du cycle catalytique. En déduire le nombre d'oxydation du rhodium dans les intermédiaires réactionnels.

65. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule H_2 . Indiquer le caractère liant, anti-liant ou non-liant des orbitales moléculaires obtenues. Préciser le nom de la méthode ayant permis l'établissement de ce diagramme

Afin d'expliquer la dissociation de la molécule de dihydrogène lors de la première étape, nous allons étudier l'interaction de ce fragment H_2 avec le complexe. La molécule H_2 s'approche du métal suivant l'axe des z tout en étant dans le plan yz. L'axe de la molécule H_2 est perpendiculaire à l'axe des x (figure 6).

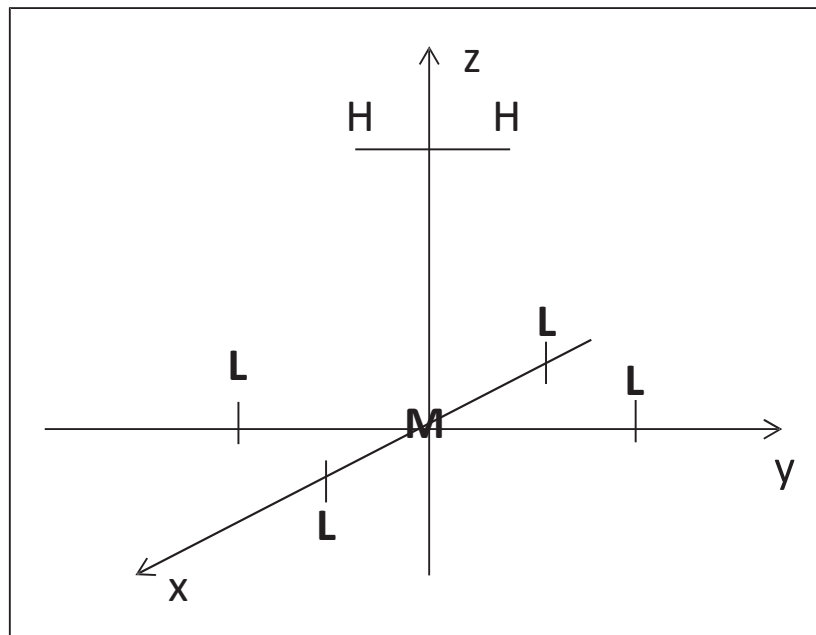


Figure 6 : Géométrie d'approche d'une molécule de dihydrogène vis à vis du complexe du rhodium

Pour simplifier l'étude, les ligands seront représentés par une seule orbitale de type s doublement occupée.

66. Représenter les orbitales d du rhodium.

67. Les orbitales du fragment (L_4) sont données dans la figure en annexe, en fin de sujet. En déduire les interactions possibles avec les orbitales d du métal.

68. Justifier l'ordre des orbitales moléculaires du complexe encadrées dans l'annexe. Expliquer en particulier les positions relatives des orbitales moléculaires ainsi que la formation d'orbitales moléculaires dégénérées. En déduire l'allure de la HO (orbitale la plus Haute Occupée) et de la BV (orbitale la plus Basse Vacante) du complexe.

69. Étudier l'interaction du fragment H_2 avec les orbitales moléculaires encadrées du complexe. Expliquer pourquoi l'addition de H_2 est dissociative.

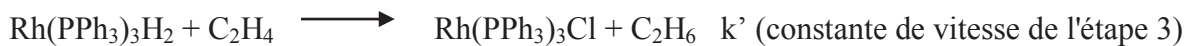
L'étude par RMN du proton du complexe $RhCl(PPh_3)_3H_2$ fait apparaître trois groupes de signaux distincts : un massif large autour de 7 ppm qui intègre pour 45 protons et deux signaux à -6 et -7

ppm qui intègrent à 1 proton chacun.

70. Proposer une attribution de ces signaux.

71. En utilisant le principe de la RMN, proposer une interprétation chimique de la position des signaux correspondant à des déplacements chimiques négatifs.

Afin de confirmer le mécanisme, un suivi cinétique de la réaction a été effectué. Pour faciliter l'étude, on considère le mécanisme simplifié suivant :



72. Démontrer que l'expression de la vitesse de formation de C_2H_6 est alors :

$$v = \frac{k'K_1[\text{H}_2][\text{C}]_0[\text{C}_2\text{H}_4]}{1 + K_1[\text{H}_2] + K_2[\text{C}_2\text{H}_4]}, \text{ [C]}_0 \text{ étant la concentration totale en catalyseur}$$

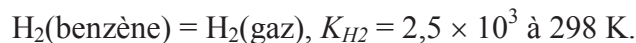
73. Préciser comment est modifiée cette expression si les valeurs des constantes thermodynamiques K_1 et K_2 sont très grandes.

Les données expérimentales sont regroupées dans les tableaux ci-dessous.

Vitesse initiale de réaction dans le benzène à 298 K pour une concentration de 1,25 mmol.L⁻¹ en catalyseur :

Vitesse de réaction / mmol.L ⁻¹ .min ⁻¹	0,20	0,16	0,10	0,06
[Alcène] / mol.L ⁻¹	2,11	1,25	0,62	0,31

Vitesse initiale de réaction dans le benzène à 298 K pour une concentration en alcène de 1,0 mol.L⁻¹ et pour une concentration 1,25 mmol.L⁻¹ en catalyseur ; on suppose que l'équilibre de dissolution du dihydrogène dans le benzène est réalisé :



Vitesse de réaction / mmol.L ⁻¹ .min ⁻¹	0,13	0,12	0,10	0,08
Pression de dihydrogène / bar	0,65	0,54	0,38	0,24

74. Indiquer si le mécanisme proposé est compatible avec les données expérimentales.

75. Déterminer les valeurs de k' et de K_1/K_2 .

ANNEXE

Diagramme d'orbitales moléculaires (OM) du complexe ML_4

