Examen de Chimie et Matériaux Inorganiques - 2014
Partie B

Durée : 2 heures
Documents autorisés : cours, TD, préceptorats, comptes-rendus de TP

Les parties A, B et C sont indépendantes. Les réponses doivent être courtes.

Complexes de platine pour l'oxydation du méthane en méthanol

Le gaz naturel (essentiellement constitué de méthane) est une ressource naturelle abondante répondant à une demande énergétique croissante. Cependant, son utilisation est limitée par les difficultés à le transporter sous forme comprimée. L'idée est alors de le convertir en méthanol, plus facilement transportable avec les infrastructures existantes. Cependant, l'oxydation du méthane est généralement complète et conduit au dioxyde de carbone, sa formation étant thermodynamiquement favorisée (ΔH = -877 kJ/mol vs ΔH = -200 kJ/mol pour l'oxydation partielle en méthanol).
Récemment, un procédé catalytique sur complexes de platine dans l'acide sulfurique a permis une conversion sélective de 90% du méthane en méthanol (sous sa forme bisulfate), selon la réaction (*1*) :

$$CH_4 + 2\ H_2SO_4 \rightarrow CH_3OSO_3H + 2\ H_2O + SO_2 \qquad (1)$$

On s'intéresse ici à la synthèse, à la réactivité et aux propriétés des catalyseurs de platine, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ et $[Pt(bpym)_2Cl_2]$ (bpym : bipryrimidine), utilisés dans ce procédé.

A. Complexe $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (1)

I. Le complexe **(1)** peut exister sous la forme de deux isomères.

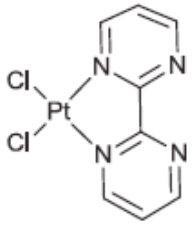
1. Déterminer le degré d'oxydation et la configuration électronique du platine dans le complexe **(1)**.
2. Indiquer, en le justifiant, leur géométrie.
3. Les représenter et les nommer. Pour chacun, préciser le groupe de symétrie.
4. Quel isomère, **(1a)**, sera formé à partir de $[PtCl_4]^{2-}$ et de deux équivalents de NH_3 ? Justifier.
5. Expliquer comment l'infrarouge permettra de distinguer les deux isomères.

II. Le complexe **(1a)** peut être hydrolysé à pH 4.5 sous la forme $[Pt(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$, **(A)**. Le temps de demi-réaction est de 5.68 h et la constante de vitesse est de 0.122 h^{-1}.

1. Proposer un schéma réactionnel rendant compte du mécanisme et de l'ordre de la réaction d'hydrolyse.
2. Le complexe **(A)** présente deux pKa à 5.37 et 7.21. Ecrire les réactions des équilibres acido-basiques correspondants à ces deux pKa et conduisant aux complexes **(B)** et **(C)**.
3. Les complexes **(B)** et **(C)** conduisent à des complexes binucléaires, à pH6 et pH9 respectivement. Donner la formule développée des complexes binucléaires. Nommer la réaction qui permet de les obtenir.
4. Dans les deux cas, préciser si la condensation peut se poursuivre. Expliquer.

B. Complexe $[Pt(bpym)_2Cl_2]$ (2)

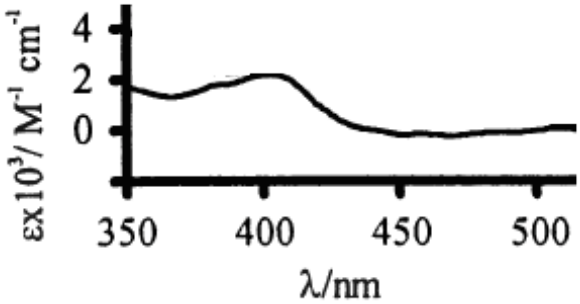
I. Le complexe **(2)** est synthétisé à température ambiante à partir de K_2PtCl_4 et d'un équivalent de 2,2'-bipyrimidine (bpym). Le temps de réaction est de 12 heures.



(2)

1. Dans les mêmes conditions de solvant et de température, le complexe **(1)** est synthétisé en 48h. Expliquer.

2. On donne le spectre UV-visible du complexe **(2)** réalisé sur une solution à 0.1 M dans le DMF. Indiquer, en le justifiant, la nature de la transition observée dans le visible et préciser la couleur de la solution.

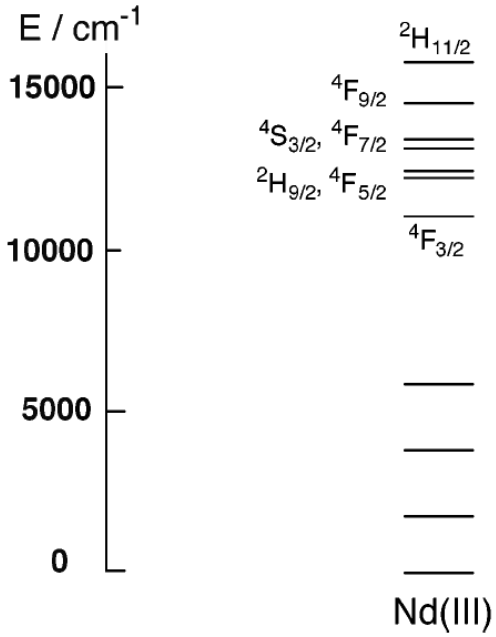


II. Sous excitation à 410nm, le complexe **(2)** luminesce à 600 nm.

1. Donner la couleur de la luminescence.
2. Expliquer son origine et sa valeur.

III. Le complexe **(2)** peut réagir avec un complexe de néodyme pour former le complexe binucléaire **(D)** de formule $[Cl_2Pt\text{-}(\mu\text{-bpym})\text{-}Nd(H_2O)_6]^{3+}$. Le spectre d'absorption de **(D)** est identique à celui du complexe **(2)** mais son spectre d'émission ne présente plus qu'une raie à 1061 nm.

1. Représenter **(D)**.
2. Le Néodyme est ici au degré d'oxydation +3. Sa configuration électronique est alors [Xe] $4f^3$. Retrouver son terme spectroscopique fondamental et les niveaux d'énergie qui en sont issus lorsqu'on prend en compte le couplage spin-orbite.
3. On donne les différents niveaux d'énergie du néodyme. En utilisant les données précédentes, compléter le schéma pour expliquer la luminescence du complexe **(D)**.



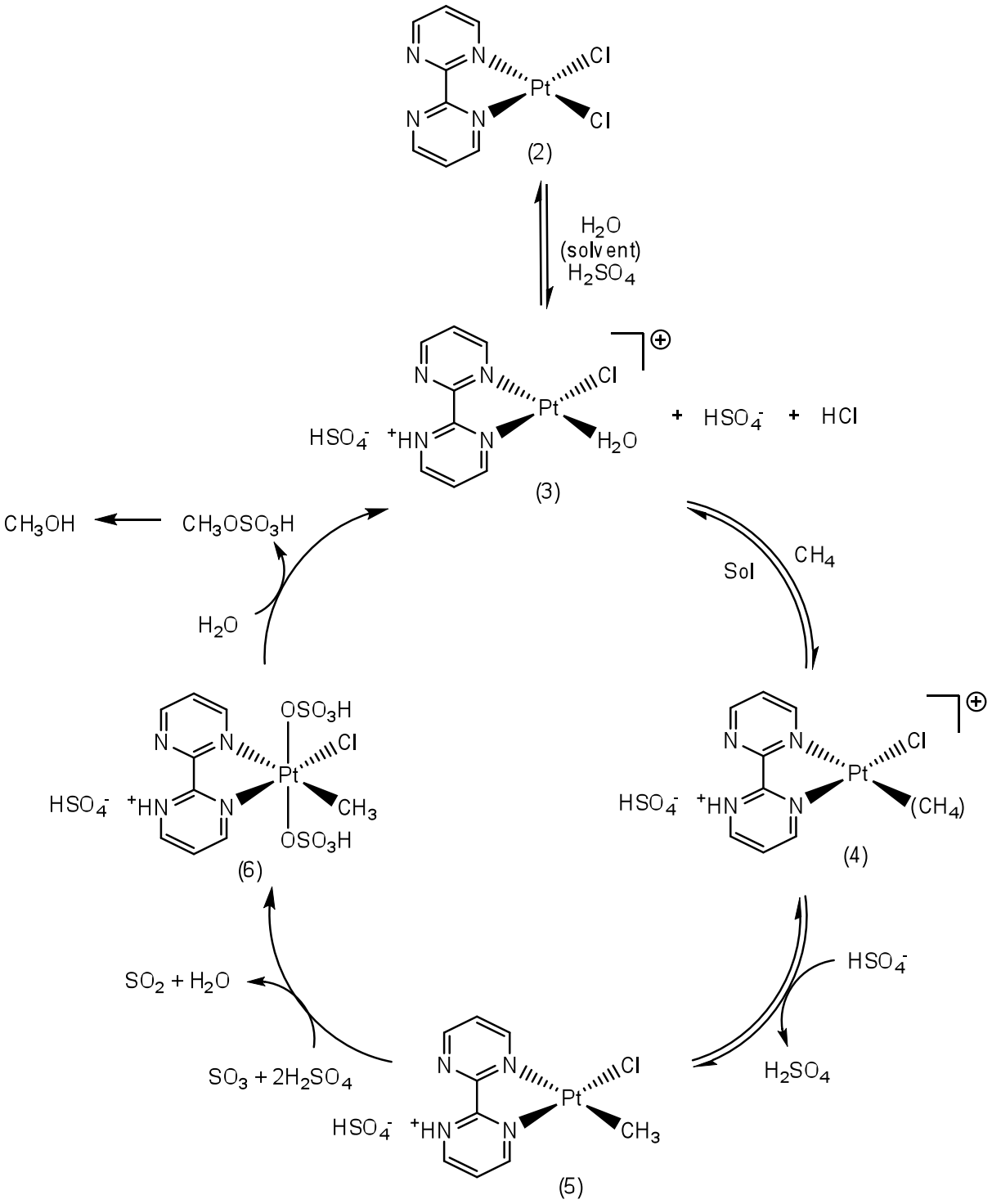
C. Oxydation catalytique du méthane en méthanol

I. Dans le procédé d'oxydation du méthane (*1*), le complexe **(1a)** est actif pendant environ 15 minutes. Au-delà, il réagit avec l'acide sulfurique et conduit au complexe **(D)**.

1. Ecrire le schéma réactionnel correspondant.
2. Donner le degré d'oxydation et le nombre d'électron de valence du complexe **(D)**.
3. Discuter de sa stabilité et de son évolution possible. Cela explique-t-il que le procédé ne soit pas catalytique ?

II. On donne ci-dessous le cycle catalytique faisant intervenir le complexe **(2)**.

1. Pour chacun des complexes **(2)** à **(6)**, donner le degré d'oxydation du platine et le nombre d'électron de valence.
2. Nommer les réactions se produisant aux étapes **(2)→(3)**, **(3)→(4)**.
3. Indiquer comment la molécule de méthane CH_4 est liée au platine dans le complexe **(4)** et comment elle est activée pour conduire au complexe **(5)**.
4. Préciser le(s) rôle(s) de l'acide sulfurique H_2SO_4 dans l'étape **(5)→(6)**.
5. Détailler et nommer les réactions de l'étape **(6)→(4)**.


(2)
H2O
(solvent)
H2SO4
(3)
+ HSO4- + HCl
CH3OH
CH3OSO3H
H2O
Sol
CH4
(4)
HSO4-
H2SO4
(5)
SO3 + 2H2SO4
SO2 + H2O
(6)