

Examen de Chimie et Matériaux Inorganiques - 2011

Partie B

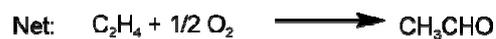
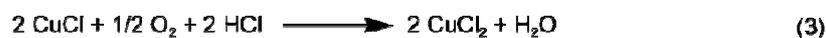
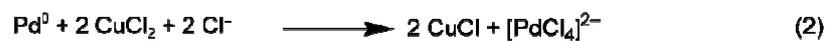
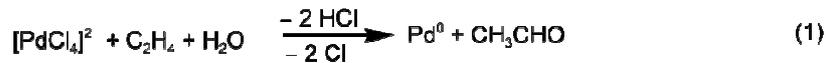
Durée : 2 heures

Documents autorisés : cours, TD, préceptorats, compte-rendus de TP

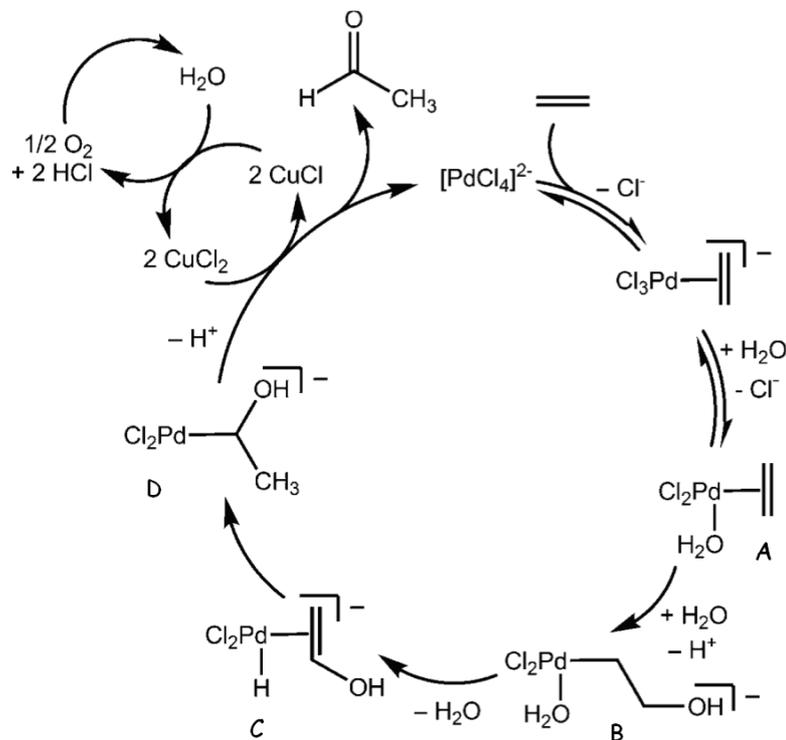
Procédé Wacker

Le procédé Wacker est l'oxydation de l'éthylène en acétaldéhyde par l'oxygène dans l'eau en présence d'un catalyseur de palladium. Cette réaction chimique a été la première réaction organométallique appliquée à l'échelle industrielle (1960).

Le procédé peut être décrit selon le schéma suivant :



Le schéma simplifié du cycle catalytique complet est le suivant :

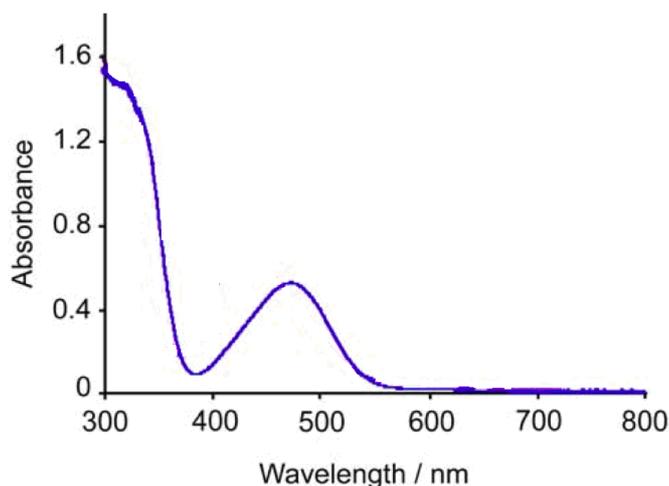


La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{-d[\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} = \frac{k[\text{PdCl}_4^{2-}][\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]^2}$$

A. Catalyseur de palladium $[\text{PdCl}_4]^{2-}$

1. Donner le degré d'oxydation et la configuration électronique du palladium dans le complexe $[\text{PdCl}_4]^{2-}$.
2. Indiquer, en le justifiant, sa géométrie et préciser son groupe de symétrie ponctuelle.
3. Dresser son diagramme d'orbitales moléculaires en utilisant la méthode du recouvrement angulaire. Calculer son énergie de stabilisation.
4. On donne le spectre UV-visible de $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ à 0.01 mol.l^{-1} dans l'eau (cuve 1 cm) :



Indiquez, en le justifiant, la nature de la transition dans le domaine du visible (350-800 nm). En utilisant le diagramme de Tanabe-Sugano qui convient, précisez les niveaux concernés. La valeur du coefficient d'extinction est-elle cohérente avec la symétrie du complexe ? Précisez la couleur du complexe en solution.

B. Analyse du cycle catalytique principal : intermédiaire actif A

On s'intéresse aux deux premières étapes, équilibres rapides de constantes K_1 et K_2 , conduisant à l'intermédiaire actif A.



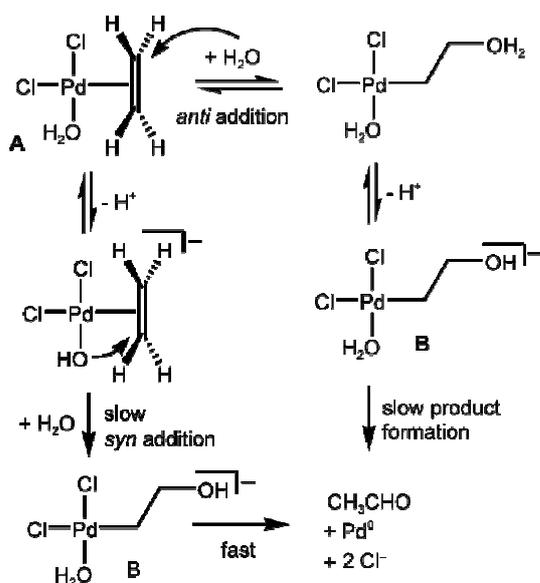
1. Pour chaque complexe, déterminer le degré d'oxydation (DO) du palladium et calculer le nombre d'électrons de valence (NEV) du complexe. Indiquez la nature de la réaction. Reportez vos réponses sur le cycle donné en annexe.
2. Précisez le mécanisme mis en jeu et l'ordre de ces deux réactions.
3. Donner, en le justifiant, la stéréochimie de l'intermédiaire actif A.
4. Le catalyseur $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ est soluble dans l'eau mais n'existe pas sous forme naturelle. Il est formé *in situ* dans l'eau en mélangeant PdCl_2 (insoluble) et un réactif chloré. En considérant l'équation de vitesse donnée plus haut, indiquez l'action des ions chlorures sur la vitesse de la réaction du procédé. Quel réactif chloré est utilisé ici ?
5. Comment évolue la couleur de la solution au cours de ces réactions ?

C. Analyse du cycle catalytique principal : intermédiaire B

La troisième étape, conduisant à l'intermédiaire **B**, a longtemps été un sujet de controverse dans la communauté scientifique.

On note que cette réaction utilise une molécule d'eau et relargue un proton, qui intervient dans l'équation de vitesse donnée plus haut.

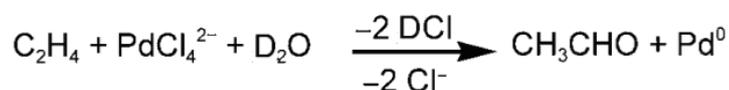
Deux mécanismes ont été envisagés pour expliquer l'action de l'eau sur l'éthylène (addition nucléophile) : un mécanisme *intramoléculaire* (*syn* addition) faisant intervenir la molécule d'eau présente dans le complexe **A** ou un mécanisme *intermoléculaire* (*anti* addition) faisant intervenir une molécule de solvant.



1. Compte-tenu de votre réponse à la question B.3., quel mécanisme est le plus probable ? Expliquer.
2. Ré-écrire le mécanisme choisi avec une molécule de propène à la place de l'éthylène. Justifier la régiosélectivité. Quel produit est obtenu à la fin du procédé ?
3. La régiosélectivité serait-elle identique pour l'autre mécanisme ? Justifier. Préciser le produit obtenu en fin de réaction.
4. Comment faudrait-il modifier l'intermédiaire **A** représenté sur le schéma ci-dessus pour confirmer l'un ou l'autre des mécanismes (on raisonnera sur le propène) ?

D. Analyse du cycle catalytique principal : intermédiaire C

1. Pour chaque complexe, **B** et **C**, déterminer le degré d'oxydation (DO) du palladium et calculer le nombre d'électrons de valence (NEV) du complexe. Indiquez la nature de la réaction. Reportez vos réponses sur le cycle donné en annexe.
2. Quelles sont les conditions pour que cette réaction ait lieu ? Représenter l'intermédiaire réactionnel, justifier notamment qu'il soit le seul à se former et discuter de sa stabilité. Donner la stéréochimie de **C**.
3. Dès cette étape, il pourrait y avoir désorption de l'acétaldéhyde sous sa forme énol. Pour vérifier, on a réalisé une expérience dans l'eau lourde :



Expliquer comment cette expérience permet de confirmer qu'il n'y a pas désorption de l'énol à cette étape du cycle.

E. Analyse du cycle catalytique principal : intermédiaire D

1. Pour le complexe **D**, déterminer le degré d'oxydation (DO) du palladium et calculer le nombre d'électrons de valence (NEV) du complexe. Indiquez la nature de la réaction. Reportez vos réponses sur le cycle donné en annexe.
2. Quelles sont les conditions pour que cette réaction ait lieu ? Discuter de la stabilité de **D**.
3. La dissociation de l'intermédiaire **D** conduit à l'acétaldéhyde CH_3CHO , un proton et un complexe intermédiaire **E**. Ecrire cette réaction en faisant apparaître la formule du complexe **E**. Déterminer le degré d'oxydation de **E** et indiquer la nature de la réaction.

F. Analyse du cycle catalytique secondaire : régénération du catalyseur de palladium $[\text{PdCl}_4]^{2-}$

1. Peut-on dire qu'à l'étape précédente, le procédé est catalytique ?
2. Calculer le nombre d'électrons de valence (NEV) de **E** et discuter de sa stabilité. Comment la stabilité de **E** pourrait-elle être modifiée si ce dernier n'était pas régénéré *in situ* par CuCl_2 ? Que se produirait-il alors ?
3. Discuter de la vitesse de la réaction de régénération.
4. Indiquer la nature de cette réaction de régénération. Sur la base de votre réponse, indiquer le mécanisme probable de cette réaction. Ecrire les équations mise en jeu en faisant apparaître les intermédiaires éventuels et en précisant l'étape limitante. Justifier votre réponse.

Nom :
Prénom

Cycle catalytique du procédé d'oxydation Wacker

