

NOM:

Prénom:

Centre:



Des solutions aqueuses d'Aluminium aux applications de l'Alumine

L'aluminium est l'élément métallique le plus abondant dans l'écorce terrestre et ses applications usuelles sont nombreuses. Ce problème se propose d'étudier quelques unes de ses propriétés. Dans une première partie, on s'intéresse aux techniques générales d'étude des ions métalliques en solution. Ensuite, le modèle des charges partielles est introduit puis utilisé afin d'étudier la stabilité des espèces de l'aluminium en solution. Enfin dans une dernière partie, la préparation industrielle de l'alumine est abordée ainsi que diverses applications en tant que catalyseur, dans l'industrie comme au laboratoire.

Les différentes parties de ce sujet sont largement indépendantes.

1 Étude expérimentale des ions métalliques en solution

1.1 Propriétés spectroscopiques

- 1.1.1. L'élément fer a pour numéro atomique $Z = 26$. Donner sa configuration électronique à l'état fondamental en précisant les règles utilisées. À quelle famille de la classification périodique cet élément appartient-il ? Donner ses degrés d'oxydation les plus communs.

Remplissage des orbitales par ordre $n + l$ croissant (Klechkowski).

Fe : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

Le fer appartient à la famille des éléments de transition, il est usuellement rencontré aux degrés d'oxydation +II et +III.

- 1.1.2. L'élément cuivre ($Z = 29$) possède une configuration électronique particulière, donner la configuration attendue ainsi que celle observée et expliquer cette différence.

La configuration attendue est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$ alors que celle effectivement observée est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ car ainsi la sous-couche d pleine stabilise la configuration.

- 1.1.3. En solution aqueuse, certains ions métalliques s'entourent d'un cortège de molécules d'eau impliquant pour un certain nombre d'entre eux la coloration de la solution.

Rappeler rapidement la théorie du champ cristallin pour un complexe octaédrique en précisant la notion de levée de dégénérescence des orbitales d du métal.

Lors de la formation d'un complexe métallique, la théorie du champ cristallin permet de proposer un modèle d'éclatement des orbitales d de l'atome métallique en considérant les répulsions entre les électrons du métal et ceux des ligands. Dans le cas d'un complexe octaédrique, ce modèle, basé sur les répulsions électrostatiques, déstabilise les orbitales dirigées selon les axes d'approche des ligands (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) et stabilise celles dirigées hors des axes (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}). Le paramètre de champ cristallin Δ_o correspond à la différence d'énergie entre ces deux groupes d'orbitales.

- 1.1.4. La valeur de Δ_o , paramètre d'éclatement du champ octaédrique est donnée pour quelques complexes dans le tableau ci-dessous. Expliquer les évolutions de ce paramètre en détaillant les facteurs influençant sa valeur.

| Complexe | $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | $[\text{W}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | $[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | $[\text{CrF}_6]^{3-}$ | $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ |
|---------------------------------|--|--|---|--|--|-----------------------|---------------------------------|
| Δ_o (cm^{-1}) | 14000 | 10000 | 30000 | 17400 | 26000 | 15000 | 26600 |

NOM:

Prénom:

Centre:

À partir des données on peut définir un certain nombre de paramètres influant sur Δ_o :

$\Delta_o[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} > \Delta_o[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
 dans une ligne de la classification Δ_o diminue quand Z croît. Dans une même colonne, Δ_o augmente quand Z croît. Cela est lié à la distance électron-ligand à savoir au rayon de l'atome dans son acceptation orbitale.

$\Delta_o[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} > \Delta_o[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
 Δ_o augmente avec la charge du cation central car une diminution du nombre d'électrons diminue l'écrantage et la perturbation du champ cristallin est alors plus forte.

$\Delta_o[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} < \Delta_o[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$
 selon la série spectrochimique l'ion cyanure est un ligand *plus fort* que l'eau.

- 1.1.5. La solution aqueuse du complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ est orangée et diamagnétique alors que celle contenant le complexe $[\text{CoF}_6]^{3-}$ est bleue et paramagnétique (Co : $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$). Expliquer la différence de couleur et de comportement magnétique ($P_{\text{Co}^{3+}} = 215 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Justifier ces observations en discutant les valeurs relatives de P et Δ_o . On pourra estimer les Δ_o à l'aide des colorations des solutions. On donne :

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$h = 6,64 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

| couleur (émission) | rouge | orange | jaune | vert | bleu | violet |
|--------------------|-------|--------|-------|------|------|--------|
| λ (nm) | 700 | 620 | 580 | 530 | 470 | 420 |

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($3d^6$) est un complexe diamagnétique soit t_{2g}^6 . Le complexe orange absorbe dans le bleu ($\Delta_o \approx 21000 \text{ cm}^{-1}$) par une transition électronique $t_{2g} \rightarrow e_g$. En revanche, $[\text{CoF}_6]^{3-}$ est paramagnétique soit $t_{2g}^4 e_g^2$. Le complexe bleu absorbe dans l'orange ($\Delta_o \approx 16000 \text{ cm}^{-1}$). Dans le premier cas on a un complexe bas spin $\Delta_o > P$, la stabilisation sera plus forte avec les spins appariés, alors que dans le second cas $\Delta_o < P$ les ligands à champ faible font que les orbitales e_g sont peuplées.

- 1.1.6. Quelle est, d'après vous, la coloration d'une solution de chlorure d'aluminium ?

Une solution de chlorure d'aluminium AlCl_3 est incolore.

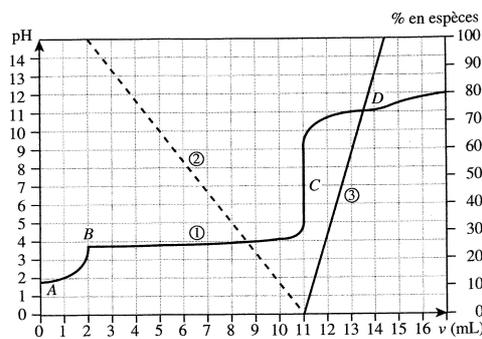
NOM:

Prénom:

Centre:

1.2 Équilibres en solution aqueuse

On dispose d'une solution préparée en dissolvant du chlorure d'aluminium dans de l'acide chlorhydrique. La solution contient des ions hydrogène $H^+_{(aq)}$ à la concentration C_1 et des ions aluminium $Al^{3+}_{(aq)}$ à la concentration C_2 . La courbe de dosage d'un volume $V_0 = 10,0$ ml de cette solution par une solution d'hydroxyde de sodium (soude) à la concentration $C_B = 0,100$ mol \cdot l⁻¹ est simulée ci-après. Elle est pratiquement conforme à la courbe expérimentale.



- 1.2.1. En solution l'ion Al^{3+} peut se combiner avec des ions hydroxyde pour donner, en fonction du pH, soit un précipité **A** soit un complexe anionique **B**. Déterminer, à l'aide du graphe ci-dessus, les formules des composés **A** et **B** ainsi que leurs équations de formation à partir de l'ion Al^{3+} .

Espèces en solution Al^{3+} et $[Al(OH)_4]^-$; espèce précipitée $Al(OH)_3$.
 $Al^{3+} + 3HO^- = Al(OH)_3$ et $Al^{3+} + 4HO^- = [Al(OH)_4]^-$.

- 1.2.2. Sur chaque portion de la courbe donner l'équation de la réaction prépondérante. En déduire les valeurs de C_1 et C_2 .

Pour $0 < v < 2$ mL $H_3O^+ + HO^- = 2 H_2O$
 Pour $2 < v < 11$ mL $Al^{3+} + 3HO^- = Al(OH)_3$
 Pour $11 < v < 14$ mL $Al^{3+} + 4HO^- = [Al(OH)_4]^-$

Pour $v = v_{eq1} = 2$ mL, on a $C_1 V_0 = C_B v_{eq1}$ d'où $C_1 = \frac{C_B v_{eq1}}{V_0} = 2,0 \cdot 10^{-2}$ M

Pour $v = v_{eq2} = 11$ mL, on a $C_2 V_0 = \frac{C_B (v_{eq2} - v_{eq1})}{3}$ d'où $C_2 = \frac{C_B (v_{eq2} - v_{eq1})}{3V_0} = 3,0 \cdot 10^{-2}$ M

- 1.2.3. Attribuer les droites ② et ③ aux espèces correspondantes en solution et à partir de points du graphe judicieusement choisis déterminer les valeurs du produit de solubilité du précipité et de la constante globale de formation β du complexe.

② = Al^{3+} et ③ = $[Al(OH)_4]^-$
 Pour $v = 8$ mL, on a pH = 4, $[HO^-] = 10^{-10}$ M
 $[Al^{3+}] = \frac{3 \cdot 10^{-1}}{3 \times 18} = 5,6 \cdot 10^{-3}$ M
 $K_s = [Al^{3+}] \cdot [HO^-] = 5,6 \cdot 10^{-32}$ $pK_s = 32,2$
 Pour $v = 13$ mL, on a un pH = 10,9 soit $[HO^-] = 7,9 \cdot 10^{-4}$ M
 $[Al(OH)_4]^- = \frac{2 \cdot 10^{-1}}{23} = 8,7 \cdot 10^{-3}$ M
 $K = \frac{[Al(OH)_4]^-}{[Al^{3+}] \cdot [HO^-]^4} = \frac{[Al(OH)_4]^-}{K_s \cdot [HO^-]} = 1030$.

NOM:

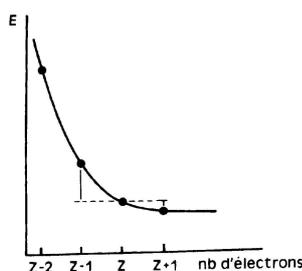
Prénom:

Centre:

2 Le modèle des charges partielles

2.1 Présentation du modèle des charges partielles

- 2.1.1. En 1961, ICZKOWSKI et MORGRAVE ont proposé de définir l'électronégativité selon la formule suivante $\chi = -\frac{dE}{dN}$ où E est l'énergie totale d'un atome isolé et N son nombre d'électrons autour du noyau (on suppose $E = f(N)$ est une fonction continue du nombre d'électrons).

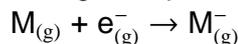


- 2.1.1.1. Définir et localiser sur le graphique l'énergie de première ionisation et l'affinité électronique de l'atome.

Énergie de première ionisation I_1 (Cf graphe)



Énergie de premier attachement électronique $A_1 = -A_e$



- 2.1.1.2. Rappeler l'expression de l'électronégativité selon MULLIKEN.

$$\text{Électronégativité de Mulliken } \chi_M = k_M \frac{(I_1 + A_e)}{2}$$

- 2.1.1.3. L'énergie E_i d'un atome i étant une fonction continue du nombre d'électrons, on peut écrire le développement de Taylor suivant, au second ordre :

$$E_i(N + \delta N) = E_i(N) + \delta N \frac{\partial E_i}{\partial N} + \frac{(\delta N)^2}{2} \frac{\partial^2 E_i}{\partial N^2} \quad (1)$$

En choisissant des valeurs adaptées pour δN , montrer que la définition de ICZKOWSKI et MORGRAVE est équivalente à celle de MULLIKEN.

On utilise le développement limité pour $Z - 1$, Z et $Z + 1$:

$$E(Z + 1) = E(Z) + \frac{\partial E}{\partial N} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right) \quad A_e = -\frac{\partial E}{\partial N} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)$$

$$E(Z - 1) = E(Z) - \frac{\partial E}{\partial N} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right) \quad I_1 = -\frac{\partial E}{\partial N} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)$$

$$\frac{(I_1 + A_e)}{2} = -\frac{\partial E}{\partial N} = \chi$$

On retrouve, à la constante près la formule de l'électronégativité de Mulliken.

- 2.1.2. De la manière dont elle est définie, l'électronégativité dépend de la charge partielle δ de l'atome :

$$\chi_i = \chi_i^* + \eta_i^* \delta_i$$

où χ_i est l'électronégativité de l'atome dans l'édifice moléculaire, χ_i^* est l'électronégativité de l'atome seul, η_i^* la dureté de l'atome (traduit la capacité de l'atome à donner plus ou moins facilement ses électrons) et δ_i la charge partielle de l'atome dans l'édifice moléculaire.

NOM:

Prénom:

Centre:

2.1.2.1. Sachant que $\delta_i = -\delta N$, identifier η_i^* dans le développement de l'équation 1 en le justifiant. Donner la relation existant entre η_i^* et les énergies EI et AE .

Dans la suite du problème, on utilisera $\eta_i^* = 1,36 \sqrt{\chi_i^*}$.

η^* la dureté moyenne traduit la variation de l'électronégativité de l'élément en fonction de la variation de charge soit : $\eta_i^* \simeq \frac{\partial E}{\partial N} = \frac{\partial^2 \chi}{\partial N^2}$.

En fait, $\eta_i^* = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right) = \frac{(I_1 - A_e)}{2}$

2.1.2.2. Lorsque deux ou plus atomes interagissent dans un système moléculaire, les charges partielles créées sur chacun des atomes tendent à égaliser les électronégativités de tous les atomes vers une valeur commune χ , électronégativité moyenne. Retrouver l'expression de χ en fonction des χ_i^* et de z la charge de l'édifice moléculaire donnée ci-dessous. On pourra dans un premier temps écrire l'équation de conservation de la charge.

$$\chi = \frac{\sum_i \sqrt{\chi_i^*} + 1,36z}{\sum_i \frac{1}{\sqrt{\chi_i^*}}} \quad (2)$$

Soit χ l'électronégativité moyenne de l'édifice à l'équilibre, alors tout atome i le constituant sera tel que $\chi_i = \chi$ avec $\chi_i = \chi_i^* + \eta_i^* \cdot \delta_i$.

soit $\delta_i = \frac{\chi - \chi_i^*}{\eta_i^*} = \frac{\chi - \chi_i^*}{\eta_i^*}$

Par conservation de la charge totale de l'édifice, $\sum_i \delta_i = z$

donc $\sum_i \frac{\chi - \chi_i^*}{\sqrt{\chi_i^*}} = 1,36z \Leftrightarrow \sum_i \frac{\chi}{\sqrt{\chi_i^*}} - \sum_i \sqrt{\chi_i^*} = 1,36z$

On en déduit : $\chi = \frac{\sum_i \sqrt{\chi_i^*} + 1,36z}{\sum_i \frac{1}{\sqrt{\chi_i^*}}}$

2.2 Application à l'étude d'espèces métalliques en solution

On définit généralement le taux d'hydrolyse h d'un cation métallique solvaté par l'équilibre suivant ($0 \leq h \leq 6$) :



Dans le modèle des charges partielles, on postule que le cation solvaté $[M(H_2O)_N]^{z+}$ libère des protons en solution jusqu'à ce que l'électronégativité moyenne du complexe $[M(OH)_h(H_2O)_{N-h}]^{(z-h)+}$ soit égale à celle de la solution χ_s (définie plus loin), alors on a atteint l'équilibre.

2.2.1. Exprimer l'électronégativité moyenne du complexe $[M(OH)_h(H_2O)_{N-h}]^{(z-h)+}$ en équilibre en solution en fonction de χ_M^* , χ_O^* , χ_H^* , h et z .

En appliquant la formule précédente on obtient :

$$\chi = \frac{\sqrt{\chi_M^*} + N \sqrt{\chi_O^*} + (2N - h) \sqrt{\chi_H^*} + 1,36(z - h)}{\frac{1}{\sqrt{\chi_M^*}} + \frac{N}{\sqrt{\chi_O^*}} + \frac{(2N - h)}{\sqrt{\chi_H^*}}}$$

NOM:

Prénom:

Centre:

2.2.2. L'électronégativité moyenne de la solution χ_s dépend du pH de la solution considérée selon la formule suivante :

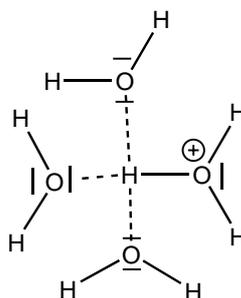
$$\chi_s(\text{pH}) = \chi_{\text{H}_9\text{O}_4^+} - 0,02 \text{ pH}$$

2.2.2.1. Calculer l'électronégativité moyenne de l'ion oxonium solvaté H_9O_4^+ . Proposer une structure pour cet ion. $\chi_{\text{O}}^* = 3,50$, $\chi_{\text{H}}^* = 2,10$.

En appliquant la formule du 2.1.2.2. à H_9O_4^+

$$\chi = \frac{4\sqrt{\chi_{\text{O}}^*} + 9\sqrt{\chi_{\text{H}}^*} + 1,36}{\frac{4}{\sqrt{\chi_{\text{O}}^*}} + \frac{9}{\sqrt{\chi_{\text{H}}^*}}} = 2,62$$

La structure proposée de cet ion est :

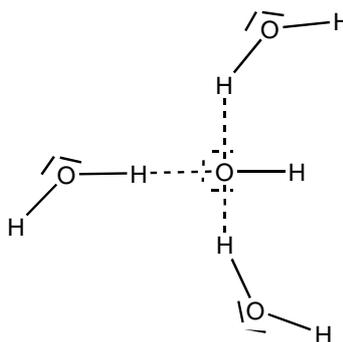


2.2.2.2. L'ion hydroxyde HO^- solvaté a pour formule H_7O_4^- , représenter en formule de Lewis cet ion en solution et vérifier que son électronégativité moyenne correspond bien à l'électronégativité moyenne de la solution à $\text{pH} = 14$.

En appliquant la formule du 2.1.2.2. à H_7O_4^-

$$\chi = \frac{4\sqrt{\chi_{\text{O}}^*} + 7\sqrt{\chi_{\text{H}}^*} - 1,36}{\frac{4}{\sqrt{\chi_{\text{O}}^*}} + \frac{7}{\sqrt{\chi_{\text{H}}^*}}} = 2,34 = 2,62 - 14 \times 0,02$$

La structure proposée de cet ion est :



2.2.3. Calculer, pour un pH donné, la valeur h du taux d'hydrolyse du cation solvaté en égalisant les électronégativités moyennes du cation et de la solution. Retrouver ainsi les paramètres qui gouvernent l'acidité d'un cation, c'est-à-dire son taux d'hydrolyse.

On utilisera les valeurs numériques de χ_{H}^* et χ_{O}^* .

NOM:

Prénom:

Centre:

En égalisant les relations précédentes

$$2,62 - 0,02\text{pH} = \frac{\sqrt{\chi_M^*} + 1,87N + 1,45(2N - h) + 1,36(z - h)}{\frac{1}{\sqrt{\chi_M^*}} + 0,53N + 0,69(2N - h)}$$

On peut tirer h de la relation suivante

$$h = \frac{N(0,038\text{pH} - 0,23) + 1,36z + \sqrt{\chi_M^*} + \frac{1}{\sqrt{\chi_M^*}}(0,02\text{pH} - 2,62)}{1 + 0,014\text{pH}}$$

Les paramètres influents sont N la coordinence, z la charge (prépondérant), $\sqrt{\chi_M^*}$ l'électronégativité du noyau métallique et le pH. Globalement h augmente avec la charge et le pH.

2.2.4. **Application aux composés de l'aluminium en solution.** Pour cette partie, on donne la valeur tabulée de l'électronégativité de l'aluminium : $\chi_{\text{Al}}^* = 1,47$.

2.2.4.1. Calculer l'électronégativité moyenne χ et le pH d'équilibre des espèces $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ et $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.

En utilisant la formule du 2.1.2.2. et en tirant le pH_{eq} de la formule précédente.

| h | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------------------------|-------|------|------|------|------|
| χ | 2,75 | 2,67 | 2,59 | 2,49 | 2,37 |
| pH_{eq} | -6,65 | -2,7 | 1,65 | 6,7 | 12 |

2.2.4.2. En utilisant le graphique du 1.2, estimer la zone de pH d'existence du précipité **A** et comparer aux résultats obtenus précédemment.

Selon le graphique du 1.2. le domaine d'existence de $\text{Al}(\text{OH})_3$ est de pH 3 à 11. La valeur de 6,7 pour pH_{eq} est bien au centre de cette gamme de pH.

2.2.4.3. Pour chacun des complexes du 2.2.4.1. calculer la charge partielle des molécules d'eau coordonnées au centre métallique $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$. Conclure quant à la stabilité de l'eau dans la sphère de coordination. L'espèce **B** de la question 1.2 est-elle tetra ou hexacoordinée ?

Avec $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 2\delta(\text{H}) + \delta(\text{O})$ et la valeur de χ donnée on a $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1,41\chi - 3,51$

| h | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------------------------|------|------|------|---|-------|
| $\delta(\text{H}_2\text{O})$ | 0,37 | 0,26 | 0,14 | 0 | -0,16 |

Dans le cas $h = 4$, l'eau ligand reçoit des électrons du centre métallique ce qui n'est pas normal pour un complexe donc l'espèce pour $h = 4$ n'est pas hexacoordinée mais tetracoordinée.

NOM:

Prénom:

Centre:

3 L'Alumine : préparation et utilisation en catalyse hétérogène

L'alumine est un solide blanc de formule brute Al_2O_3 de température de fusion élevée (2054 °C) utilisée surtout pour la préparation de l'aluminium (90% du tonnage) mais également pour ses propriétés réfractaires et catalytiques. Dans un premier temps, le problème aborde la préparation de l'alumine à partir du minerai, ensuite on envisage l'utilisation de l'alumine comme catalyseur d'abord à la lumière d'exemples industriels et enfin à une application en chimie fine : l'hydrohalogénéation des alcynes.

3.1 Préparation de l'Alumine

On l'obtient industriellement à partir de la bauxite, minerai qui contient de l'alumine hydratée, de l'oxyde de fer (III) et de la silice. La teneur en alumine est de l'ordre de 50% sous forme de $\text{AlO}(\text{OH})$ (böhmite ou diaspore). La fabrication industrielle utilise le procédé BAYER (depuis 1887) : la bauxite est traitée par une solution concentrée d'hydroxyde de sodium NaOH à 220°C sous environ 20 bars pendant deux jours.

- 3.1.1. À l'aide des questions des parties précédentes, identifier la forme sous laquelle est l'aluminium à la fin du traitement. Justifier alors l'emploi de ce traitement pour séparer l'aluminium des impuretés. On précise que la silice ne réagit pas avec la solution de soude.

D'après les questions 1.2.1. et 2.2.4.3., en milieu basique la forme soluble $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ est prédominante. L'oxyde de fer est éliminé sous forme d'hydroxyde solide qui précipite. La gangue de silice n'est pas attaquée. On sépare donc la solution des boues d'hydroxyde de fer et de silice pour la purifier.

Après avoir séparé les impuretés, la solution est refroidie puis diluée. On observe alors la précipitation d'hydrargilite $\text{Al}(\text{OH})_3$.

- 3.1.2. Expliquer pourquoi une dilution et un refroidissement provoque la précipitation.

D'après le graphique du 1.2, on constate qu'un abaissement du pH conduit à la précipitation de $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ en $\text{Al}(\text{OH})_3$. Or une dilution d'une solution très basique conduit à un abaissement du pH. Le refroidissement permet d'abaisser la solubilité car la réaction de précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ est exothermique.

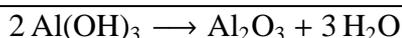
Pour réaliser cette précipitation, on introduit dans la solution quelques grains de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

- 3.1.3. Justifier cette opération.

Il s'agit d'un germe accélérant la réaction de précipitation qui se produit en deux étapes : germination (construction de cristallites) puis croissance (développement des cristallites). Pour que la germination opère, il faut que la solution soit sursaturée. L'amorce permet d'éviter l'étape de germination (très lente) et d'obtenir le solide plus rapidement.

L'étape suivante est la préparation de l'alumine proprement dite par une transformation appelée calcination qui consiste à chauffer un solide à haute température sans atteindre sa température de fusion. On peut également fondre le solide mais les propriétés obtenues seraient alors différentes.

- 3.1.4. Écrire l'équation de la réaction de calcination.



NOM:

Prénom:

Centre:

Les alumines fondues cristallisent sous la forme corindon. Elles possèdent alors des propriétés mécaniques intéressantes. Elles sont en effet utilisées dans les abrasifs. D'autre part, l'obtention de monocristaux de corindon dopés par des métaux de transition comme le chrome ou le titane et le fer donne naissance à des gemmes (respectivement le rubis et le saphir) utilisés en joaillerie et pour des applications optiques.

- 3.1.5. Sachant que pour le rubis, les ions aluminium sont partiellement (environ 1%) substitués par des ions Cr^{III} dans un environnement octaédrique d'ions oxygène, proposer une explication pour la couleur rouge du rubis. Pour le chrome on donne $Z = 24$. On pourra se référer à la question 1.1.5.. Dans quel système optique le rubis est-il utilisé ?

L'ion chrome Cr^{III} possède 21 électrons soit une configuration d^3 . En appliquant la théorie du champ cristallin en géométrie octaédrique dans le cas d'un champ fort, on obtient la levée de dégénérescence suivante : t_{2g}^3 . La coloration peut donc être attribuée à l'absorption correspondant à la transition électronique $t_{2g}^3 \rightarrow t_{2g}^2 e_g^1$. En réalité, le rubis absorbe bien dans le vert de cette façon mais phosphoresce dans le rouge grâce à une autre transition. Ces deux transitions sont à la base du **laser** à rubis.

L'alumine dite calcinée ou $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est une alumine qui a subi une calcination pendant une heure à plus de 1100°C . Elle est utilisée comme réfractaire notamment pour remplacer l'amiante et rentre également dans la composition de verres spéciaux. Cependant, elle ne possède aucune activité catalytique au contraire des alumines dites actives ou de transition. Ces dernières ont subi des calcinations beaucoup plus modérées (soit lentement à 250°C ou bien quelques secondes à 1000°C). Ces alumines possèdent une surface spécifique importante, c'est-à-dire que pour une faible quantité de matière la surface développée est très grande, (300 à $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ce qui leur confère des propriétés d'adsorption particulièrement intéressantes utilisées en catalyse hétérogène et en chromatographie.

- 3.1.6. Expliquer en quelques lignes le principe de la chromatographie d'adsorption. Pourquoi peut-on utiliser de l'alumine comme phase stationnaire ?

La chromatographie d'adsorption consiste à séparer différents constituants d'un mélange homogène en utilisant les propriétés différentes d'adsorption sur un substrat des constituants du mélange. Le substrat constitue une phase stationnaire en contact d'une phase mobile constitué d'un éluant et du mélange à séparer. En pratique, il faut choisir avec soin l'éluant et le substrat en fonction de leurs interactions avec les constituants du mélange pour réaliser la séparation la plus efficace possible. L'alumine est un composé polaire et assez inerte qui possède en outre une grande surface spécifique et constitue donc une phase stationnaire adéquate pour de nombreux mélanges.

Dans la suite du problème, nous allons nous intéresser aux applications de ces alumines en tant que catalyseur.

3.2 Catalyse hétérogène par l'alumine : une première approche, procédés industriels

Il existe deux applications principales de l'alumine en tant que catalyseur dans l'industrie : le procédé CLAUS et la déshydratation des alcools.

Le procédé CLAUS est utilisé dans l'industrie pétrochimique pour transformer le sulfure d'hydrogène du gaz naturel en soufre élémentaire.

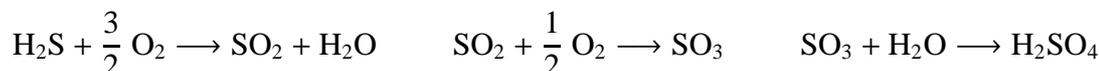
- 3.2.1. Le gaz naturel de Lacq contient 80% de méthane CH_4 , 10% de sulfure d'hydrogène H_2S et 10% de dioxyde de carbone CO_2 . En raisonnant sur les conséquences environnementales potentielles, expliquer pourquoi il est nécessaire de séparer le sulfure d'hydrogène du méthane.

NOM:

Prénom:

Centre:

Le sulfure d'hydrogène est un problème usuel dans la purification des hydrocarbures. Le gaz naturel étant un combustible, la présence de sulfure d'hydrogène avec celui-ci conduirait à la formation du dioxyde de soufre SO_2 puis du trioxyde de soufre SO_3 par oxydation due à l'oxygène de l'air et enfin en acide sulfurique H_2SO_4 , après une hydratation par l'eau atmosphérique, à l'origine de pluies acides. Ce processus est résumé ci-dessous :



La première étape du procédé de séparation consiste en un barbotage sous une pression de 75 bars et à froid du gaz dans une solution de DiÉthanolAmine ou 3-aza-1,5-dihydroxypentane ($\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$). Seuls le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène sont dissous. On régénère ensuite la DiÉthanolAmine (DÉA) et les gaz dissous en chauffant le mélange à 140°C à pression atmosphérique.

3.2.2. Expliquer la sélectivité de cette opération : pourquoi la DÉA dissout-elle le CO_2 et H_2S et pas CH_4 ?

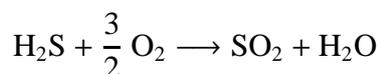
La DiÉthanolAmine est un solvant protique polaire. Par suite, il peut se former des liaisons hydrogènes ($\approx 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) avec d'autres composés protiques comme H_2S ou bien comportant des atomes suffisamment électronégatifs comme l'oxygène du CO_2 ou le soufre de H_2S . D'autre part, H_2S est un composé dipolaire intense, CO_2 est un quadrupole tandis que CH_4 est très peu polarisé. La solubilité du méthane est donc négligeable devant celles du sulfure de dihydrogène et du dioxyde de carbone.

3.2.3. Justifier les conditions de pression et de température employées dans la dissolution des gaz comme dans la régénération de la DÉA.

La DiÉthanolAmine jouant le rôle de solvant, on peut supposer que les gaz dissous sont dilués et donc appliquer la loi de HENRY ($P_i \propto x_i$). Ainsi plus la pression des gaz est forte plus les gaz vont être solubles et réciproquement. L'évaporation des gaz dissous constitue un phénomène endothermique et est donc favorisée par une élévation de température. Pour s'en convaincre, il suffit de décrire le système comme un diagramme binaire et il s'agit alors d'une transition de phase liquide-gaz.

Le procédé CLAUS en lui-même se divise en deux étapes :

- L'oxydation partielle (un tiers) du sulfure d'hydrogène à 1100°C .



- L'oxydation catalysée par l'alumine du sulfure d'hydrogène (les deux tiers restants) par l'oxyde de soufre formé dans la première étape à 300°C .



On obtient alors du soufre liquide pur à 99,95%.

3.2.4. Après avoir calculé les différents degrés d'oxydation du soufre intervenant dans la seconde étape, nommer cette transformation pour l'élément soufre.

$2 \text{H}_2\text{S}^{(-II)} + \text{S}^{(+IV)}\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{S}^{(0)}$. Il s'agit d'une réaction de **dismutation**.

3.2.5. Justifier le qualificatif de catalyseur pour l'alumine dans ce procédé sachant que dès la première étape (à 1100°C), on obtient déjà du soufre mais en faibles quantités.

L'alumine n'est pas nécessaire pour réaliser la réaction, elle permet juste d'augmenter la vitesse d'apparition des produits sans apparaître dans le bilan : c'est la définition d'un catalyseur

NOM:

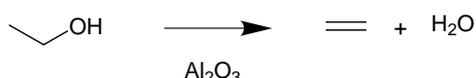
Prénom:

Centre:

3.2.6. Pourquoi procède-t-on alors en deux étapes et n'introduit-on pas l'alumine dès le début ?

Dans la première étape, la formation du dioxyde de soufre requiert une température élevée (1100 °C) pour obtenir une conversion substantielle. Cependant une température aussi élevée produirait une calcination intense de l'alumine activée en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dépourvu de propriétés catalytiques (*vide supra*). Il faut donc pour empêcher un vieillissement accéléré du catalyseur l'utiliser dans des conditions moins dures évitant ainsi de le remplacer trop souvent, aspect économiquement intéressant.

3.2.7. L'alumine peut être également utilisée pour déshydrater les alcools selon le bilan suivant :



La mise en œuvre pratique au laboratoire de la déshydratation de l'éthanol se fait comme suit : l'éthanol est porté à ébullition dans un ballon, les vapeurs guidées vers un récipient contenant des grains d'alumine de diamètre 0,5 cm placé dans un four à 400°C, ensuite les produits de la réaction sont dirigés vers des flacons laveurs où ils barbotent dans des liquides qui permettent de les caractériser.

3.2.7.1. Commenter le choix des conditions expérimentales surlignées.

L'ébullition de l'éthanol permet de réaliser la réaction à une température supérieure à l'ambiante afin que celle-ci se déroule plus vite. De plus, étant donné la température du four, si de l'éthanol liquide était introduit, on assisterait certainement à des chocs thermiques capables de détériorer le four et de mettre en danger l'opérateur. On utilise des grains de quelques millimètres de diamètre car ils constituent un bon compromis pour la surface exposée. En effet, un bloc d'alumine présenterait une surface beaucoup plus petite pour la même masse alors que de la poudre s'effondrerait en tas exposant ainsi une surface à peine supérieure. Dans l'industrie, on utilise de la poudre dans un lit fluidisé : les réactifs sont introduits à grande vitesse ce qui permet d'assurer la dispersion du catalyseur. Le four doit être suffisamment chaud pour que l'eau atmosphérique adsorbée se désorbe, la réaction se fasse à une vitesse raisonnable sans pour autant dégrader le catalyseur.

3.2.7.2. Proposer, en le justifiant, un catalyseur permettant d'hydrater un alcène.

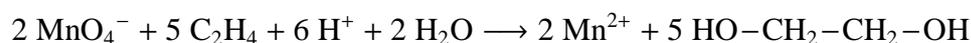
Un catalyseur est aussi un catalyseur pour la réaction retour.

3.2.8. Proposer des tests chimiques pour caractériser le produit formé ? Écrire l(es) équation(s) des réaction(s) mise(s) en jeu.

- Décoloration de l'eau de brome



- Décoloration d'une solution acide de permanganate de potassium

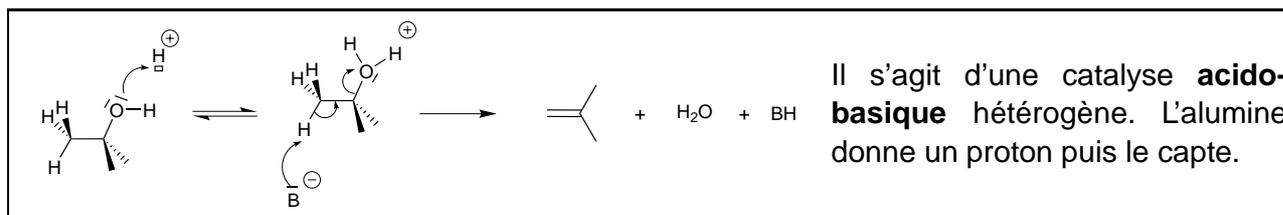


3.2.9. Écrire sur l'exemple du 2-méthylpropan-2-ol le mécanisme schématisé de la réaction de déshydratation, dans les conditions usuelles. Qualifier alors le type de catalyse réalisée par l'alumine.

NOM:

Prénom:

Centre:

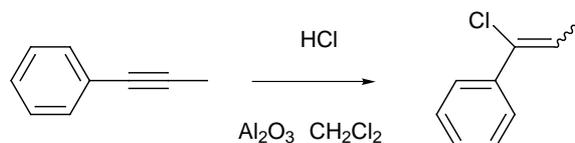


Nous allons maintenant appliquer ces résultats à une réaction plus intéressante du point de vue synthétique l'hydrohalogénéation des alcynes.

3.3 Catalyse hétérogène par l'alumine : application à la chimie fine, hydrohalogénéation des alcynes.

Récemment, des méthodes sélectives d'hydrohalogénéation d'alcènes et d'alcynes utilisant une catalyse hétérogène à l'aide d'alumine ont été mises au point. Nous allons nous intéresser aux alcynes car la réaction sans catalyseur ne se fait pas de façon quantitative. Par exemple, le traitement du propynylbenzène par une solution saturée de chlorure d'hydrogène dans le dichlorométhane ne montre aucune évolution tandis qu'en présence d'alumine une conversion substantielle est observée. On voit donc bien l'intérêt de l'usage du catalyseur.

On s'intéresse plus particulièrement à la réaction suivante :



3.3.1. Dans toutes les références, la première étape avant de débiter la réaction consiste à placer l'alumine à l'étuve vers 120°C pendant au moins 12 h pour activer la surface. D'autre part, les modes opératoires indiquent que l'on peut régénérer l'alumine après la réaction par une opération analogue. Justifier ces étapes en vous rappelant la forte réactivité de la surface de l'alumine activée.

En catalyse hétérogène, l'état de surface du catalyseur est un élément déterminant. La réactivité des sites de surface est exacerbée et l'eau atmosphérique ainsi que le solvant de la réaction voire d'autres impuretés auront tendance à s'adsorber limitant d'autant l'efficacité du catalyseur. C'est pourquoi cette étape préalable est nécessaire.

3.3.2. Justifier la régiosélectivité observée.

La première étape, comme pour les alcènes, va être la protonation de l'alcyne conduisant au carbocation correspondant. Des deux sites de protonation, celui conduisant à un carbocation en α du cycle aromatique sera privilégié, profitant de la délocalisation des électrons π , faible compte tenu de la géométrie, mais tout de même plus appréciable que l'effet du groupement méthyle.

NOM:

Prénom:

Centre:

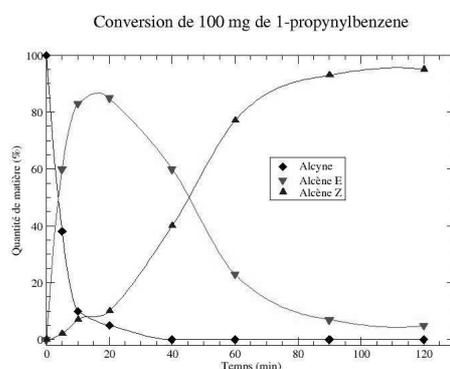
3.3.3. La réaction est-elle stéréosélective et/ou stéréospécifique ? Justifier. Quelle est la relation d'isomérisie entre les deux produits de la réaction ?

Une réaction est **stéréosélective** si, donnant *a priori* deux ou plusieurs produits distincts seulement par leur stéréochimie, elle conduit préférentiellement à l'un d'entre eux. Une réaction est dite **stéréospécifique** si des réactifs qui ne diffèrent que par leur stéréoisomérisie sont transformés en produits stéréochimiquement différents. Tout processus stéréospécifique est donc stéréosélectif mais la réciproque est fautive.

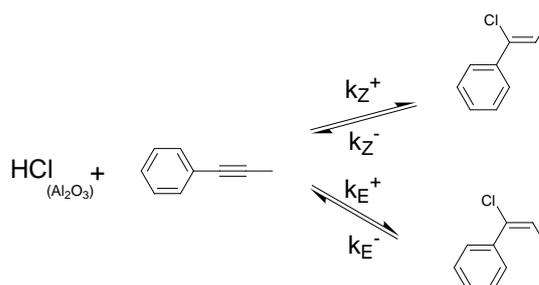
La réaction étudiée est donc stéréosélective mais pas stéréospécifique. Les deux produits de la réaction sont des **diastéréoisomères**.

3.3.4. L'évolution de la concentration des espèces au cours du temps est représentée sur le graphique ci-dessous. Montrer que, en pratique, on peut obtenir des sélectivités opposées.

La sélectivité est de 95 : 5 au delà d'une heure mais pour des temps plus courts on observe que la sélectivité est inversée, par exemple 15 : 85 pour 20 min. Ainsi on peut obtenir des sélectivités inversées selon la durée de la réaction.



3.3.5. On décrit ce type d'évolution par les termes contrôle cinétique/contrôle thermodynamique. Dans cette question, nous allons essayer de modéliser la cinétique de la réaction pour décrire les évolutions observées. Considérons le schéma suivant :



Dans une première étude, on se place aux temps de contact faibles (petits devant le temps de demi-réaction), c'est-à-dire dans le cadre du contrôle cinétique.

3.3.5.1. Montrer que l'on peut alors négliger les réactions retour.

Comme au début de la réaction seuls les réactifs sont présents et que les vitesses de réactions sont proportionnelles aux concentrations, les vitesses des réactions retour sont donc négligeables devant celles de formation des produits.

NOM:

Prénom:

Centre:

3.3.5.2. Exprimer dans cette hypothèse le rapport $\frac{[Z]}{[E]}$ en fonction des données.

Pour chacun des produits P , avec l'approximation de 3.3.5.1., on peut écrire $\frac{dP}{dt} \approx k_p^+[S][HCl]$ où S est le substrat. D'où $\frac{d[Z]}{d[E]} \approx \frac{k_Z^+}{k_E^+}$.

Soit avec les conditions initiales $[Z]_0 = [E]_0 = 0$, $\frac{[Z]}{[E]} \xrightarrow{t \rightarrow 0} \frac{k_Z^+}{k_E^+}$.

On s'intéresse désormais aux temps de contact suffisamment longs pour que les équilibres soient réalisés (contrôle thermodynamique).

3.3.5.3. Calculer la valeur du rapport $\frac{[Z]}{[E]}$ dans le cas du contrôle thermodynamique.

Une fois l'équilibre établi, les vitesses macroscopiques n'évoluent plus donc pour chaque produit P , on peut écrire $k_p^+[S][HCl] \approx k_p^-[P]$. Le rapport des concentrations des produits tend donc vers la limite suivante : $\frac{[Z]}{[E]} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{k_Z^+k_E^-}{k_Z^-k_E^+}$

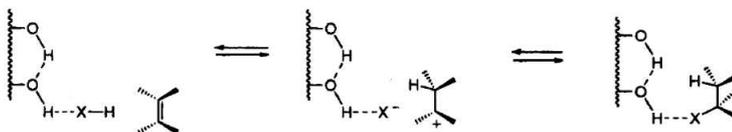
3.3.5.4. Montrer que si les constantes de vitesses satisfont certaines relations, le modèle présenté permet de décrire l'évolution observée. Écrire ces conditions.

Il faut retrouver le comportement du graphe de la question 3.3.4. : au temps court **E** domine donc $k_Z^+ < k_E^+$ mais c'est le contraire pour les temps plus longs soit $k_Z^+k_E^- > k_Z^-k_E^+$ et par conséquent $k_E^- \gg k_Z^-$.

3.3.5.5. À l'aide de quels paramètres, l'expérimentateur peut-il favoriser l'un des régimes par rapport à l'autre ? Argumentez.

- La **durée** de la réaction : si l'opérateur empêche le régime thermodynamique de s'établir en stoppant la réaction après une durée brève.
- La **température** : plus la température du milieu réactionnel est élevée plus les réactions vont être rapide (loi d'ARRENIUS) et plus le régime thermodynamique va être atteint rapidement.
- Plus généralement, les **conditions** de la réaction, c'est-à-dire tout ce qui se cache dans une constante de vitesse : le solvant, la réactivité des autres réactifs, ...

Nous allons enfin nous intéresser aux détails du mécanisme pour expliquer la sélectivité de cette réaction. Pour les alcènes, le mécanisme suivant a été suggéré :



3.3.6. Quel est l'effet de l'alumine sur le chlorure d'hydrogène ? Expliquer la conséquence sur la vitesse de la réaction.

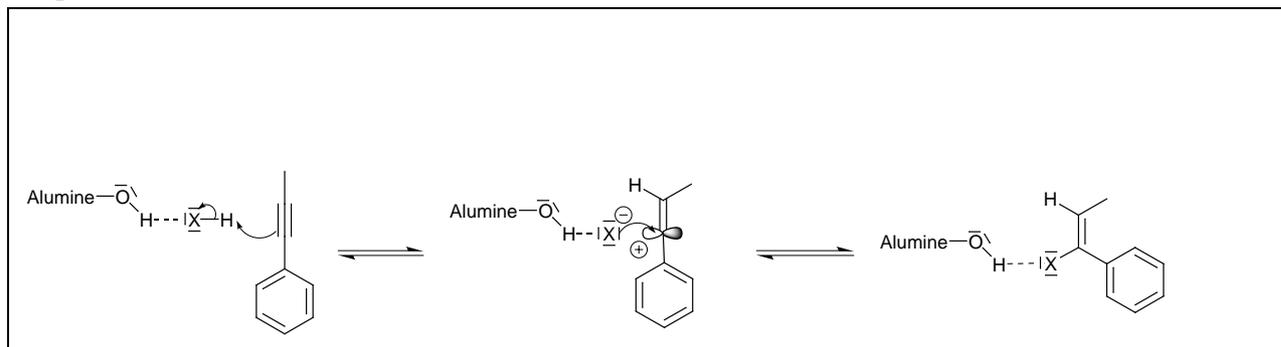
L'alumine établit une liaison hydrogène avec le chlorure d'hydrogène ce qui se traduit par un déplacement d'électron vers le proton de l'alumine induisant une polarisation plus grande de la liaison H-X et donc une exaltation de l'électrophilie du proton du chlorure d'hydrogène ce qui augmente la vitesse de réaction.

NOM:

Prénom:

Centre:

3.3.7. Proposer un mécanisme analogue pour les alcynes permettant d'expliquer la sélectivité observée aux temps courts.



Références

- *Hydrochlorination of 1-propynylbenzene on alumina : A demonstration of kinetic and thermodynamic control using HCl produced in situ and molecular modeling*, N. J. PIENTA, S. D. CRAWFORD, P. J. KROPP, **J. Chem. Educ.** 1993, 70
- *Surface-Mediated Reactions. 6. Effects of Silica Gel and Alumina on Acid-Catalyzed Reactions I*, P. J. KROPP, G. W. BRETON, S. L. CRAIG, S. D. CRAWFORD, W. F. DURLAND, JR., J. E. JONES, III, AND J. S. RALEIGH, **J. Org. Chem.** 1995,60, 4146-4152
- *De la solution à l'oxyde*, J. P. JOLIVET, EDP Sciences-CNRS éditions 1994
- *Données industrielles* J. L. VIGNES