

CCINP PC 2019 Problème II - Corrigé

Partie I - Extraction du rhodium

Q26. L'élément rhodium est situé à la 5^{ème} ligne de la classification périodique et la 9^{ème} colonne ; la valeur maximale de n est donc n = 5 et sa configuration électronique externe est donc **5s² 4d⁷** (si on suit la règle de Klechkowski).

Le numéro atomique du rhodium est, en suivant les lignes du tableau périodique :

$$Z = 2 (1s^2) + 8 (2s^2 2p^6) + 8 (3s^2 3p^6) + 18 (4s^2 3d^{10} 4p^6) + 9 (5s^2 4d^7) = 45.$$

Le gaz rare de la 4^{ème} ligne de la classification périodique est Kr et a pour numéro atomique 36 (45 - 9).

La configuration électronique à l'état fondamental de l'atome Rh est donc :



c-les + externes

Remarque :

En réalité, la configuration électronique à l'état fondamental de l'atome Rh est : $[\text{Kr}] 5s^1 4d^8$. *ne pas retenir.*

Q27. A priori les électrons 5s ont une énergie supérieure à celle des électrons 4d.

La configuration électronique attendue pour Rh(III) est donc : $[\text{Kr}] 5s^0 4d^6$.

La configuration électronique proposée dans l'énoncé est différente et plus stable en raison de la **stabilité particulière des sous-couches à demi-remplies**, permettant l'obtention d'un spin total maximum et égal à 3. *et pas couches.*

Q28. On cherche parmi les platinoïdes Ru, Pd, Os, Ir et Pt, l'élément situé dans la **même colonne que Rh** pour avoir des prévoir des propriétés chimiques similaires à celles de Rh.

Ru (Z = 44) et Pd (Z = 46) sont dans la même ligne que Rh (Z = 45) à savoir la ligne n° 5.

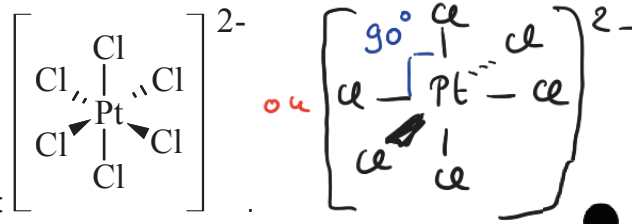
Os (Z = 76), Ir (Z = 77) et Pt (Z = 78) appartiennent à la 6^{ème} ligne et possèdent 18 + 14 électrons supplémentaires à cause des sous-couches 4d et 5f.

L'élément situé en-dessous de Rh a donc pour numéro atomique $Z = 45 + 18 + 14 = 77$.

Il s'agit de l'**iridium Ir**.

→ quand on change de ligne.

Q29. PtCl_6^{2-} est un **complexe octaédrique** à 6 ligands autour du cation Pt^{4+} . On peut proposer la



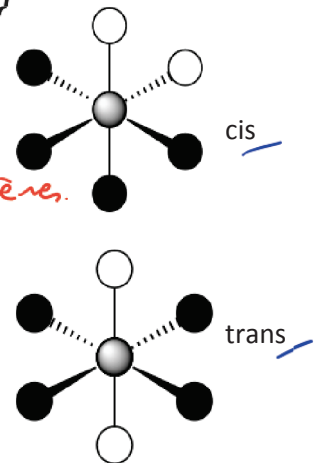
représentation de Cram suivante :

Les angles valenciel sont tous égaux à 90°.

Q30. Le complexe $\text{RhCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ possède 2 stéréoisomères : un isomère **trans** et un isomère **cis** qui sont **diastéréoisomères**. *car non énantiomères.*

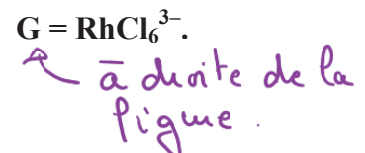
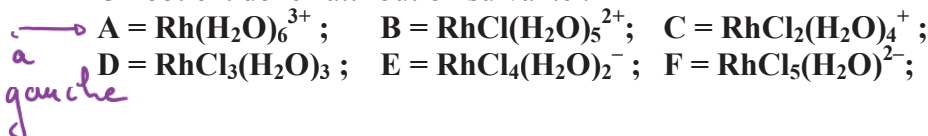


Légende :



Q31. L'abscisse du graphe est $\log([\text{Cl}^-])$; quand on passe de A à G, le nombre de ligands de type Cl^- de $\text{RhCl}_p(\text{H}_2\text{O})_q^x$ augmente. C'est pourquoi $p = 0$ pour A et $p = 6$ pour G.

On obtient donc l'attribution suivante :



Remarques :

Le document 3 ne satisfait pas au règles d'écriture des complexes à savoir : $A = [Rh(H_2O)_6]^{3+}$; $B = [RhCl(H_2O)_5]^{2+}$; $C = [RhCl_2(H_2O)_4]^+$; $D = [RhCl_3(H_2O)_3]$; $E = [RhCl_4(H_2O)_2]^-$; $F = [RhCl_5(H_2O)]^{2-}$; $G = [RhCl_6]^{3-}$.

La source mentionnée dans le sujet est en accès libre sur internet :

<http://www.imedpub.com/search-results.php?keyword=rhodium&search=> (consulté le 20/02/2020)

Q32. Synthèse de B à partir de A : $Rh(H_2O)_6^{3+} + Cl^- = RhCl(H_2O)_5^{2+} + H_2O$

C'est une substitution de ligand. La constante d'équilibre est notée K_{fl} et elle s'exprime sous la forme :

$$K_{fl} = \frac{[RhCl(H_2O)_5^{2+}]}{[Rh(H_2O)_6^{3+}] \cdot [Cl^-]}$$

La courbe relative à A et celle relative à B se croisent en un point d'abscisse environ égale à 0,30.

En ce point $[RhCl(H_2O)_5^{2+}] = [Rh(H_2O)_6^{3+}]$ donc $\log K_{fl} \approx 0,30$ soit $K_{fl} \approx 2$. ou $\log \beta_1$.

Q33. D'après le document 4 pour obtenir un pourcentage d'extraction de 90% pour Rh, il faut choisir $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ avec $C = [AlCl_3]$ donc $[Cl^-] = 3C = 3 \text{ mol.L}^{-1}$.

On reporte $\log([Cl^-]) = \log(3) \approx 0,48$ sur le graphe du document 3 et on voit que le complexe prédominant est alors le **complexe B = $RhCl(H_2O)_5^{2+}$** .

Remarque : le graphe est issu de la publication ; les auteurs précisent, en cohérence avec le graphe,

$C = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ pour un pourcentage d'extraction de 80% pour Rh

$C = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ pour un pourcentage d'extraction de 96% pour Rh.

Q34. Le rhodium et le platine sont solubilisés sous forme de complexes tandis que les oxydes de fer et la silice sont séparés par filtration.

La formation des complexes est optimisée par la concentration C choisie en ion chlorure. Pour avoir **100% d'extraction**, d'après le graphe du document 4, on choisit **$C = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ qui paraît être la concentration judicieuse** (et c'est celle qui est choisie par les auteurs de la publication). Par ailleurs le milieu acide empêche vraisemblablement la formation d'hydroxyde métallique solide.

Lors des extractions liquide-liquide, une **ampoule à décanter** paraît adéquate si le volume à traiter est faible ; on procède à plusieurs extractions pour **améliorer le rendement** global de cette étape.

Enfin, il faut **neutraliser** l'acidité de la phase organique en contact avec une phase aqueuse contenant de **l'acide nitrique** ; on peut par exemple utiliser une solution d'hydrogencarbonate de sodium (Na^+ , HCO_3^-) en dégazant régulièrement (production de CO_2).

Partie II - Utilisation de complexes de rhodium en tant que catalyseur

Q35. Nature des espèces : **T : $R-CH=CH_2$; U : CO ; V = H_2**

Equation-bilan : **$R-CH=CH_2 + CO + H_2 = R-CH_2-CH_2-CHO$**

variation Δ

Q36. Les deux étapes impliquant une variation de n.o(Rh) sont :

* l'étape $R \rightarrow S$: **addition oxydante** de H-H sur le rhodium conduisant à $\Delta n.o(Rh) = +II$.

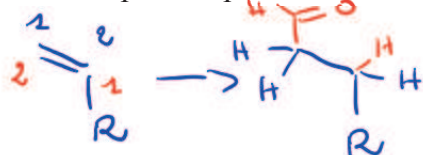
* l'étape $S \rightarrow M$: **élimination réductrice** de l'aldéhyde W conduisant à $\Delta n.o(Rh) = -II$.

L'étape $Q \rightarrow R$ est une **insertion** du ligand CO dans la liaison Rh-C.

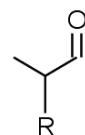
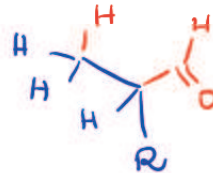
Q37. Dans l'étape $N \rightarrow P$, l'insertion de $R-CH=CH_2$ dans la liaison Rh-H peut former $[M]-CHR-CH_3$ où [M] représente le rhodium et les autres ligands du complexe P. Dans ce cas, lors de l'étape $S \rightarrow M$, on obtient un autre aldéhyde W' qui a pour formule :

Il s'agit bien d'un isomère de chaîne de W.

Puisque W' est formé en faible quantité, on peut en conclure que la **régiosélectivité** est plutôt bonne pour ce procédé.



10



Les spectres de RMN ^1H seront différents pour W et W'. On peut repérer les signaux suivants :

- sur le spectre de W :

* un **triplet d'intégration 1H** vers 10 ppm pour le H aldéhydique (couplage avec CH_2 en α de $\text{C}=\text{O}$)

* un **triplet d'intégration 2H**, assez déblindé correspondant aux deux protons équivalents portés par l'atome de carbone en α de $\text{C}=\text{O}$ (ils sont couplés avec les deux protons équivalents de l'atome de carbone en β de $\text{C}=\text{O}$) si on néglige le couplage avec le proton aldéhydique (sinon ; triplet dédoublé)

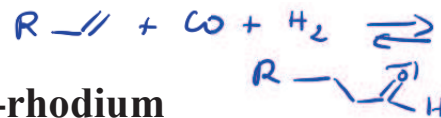
- sur le spectre de W' :

* un **doublet d'intégration 1H** vers 10 ppm, pour le H aldéhydique (couplage avec CH en α de $\text{C}=\text{O}$)

* un **doublet d'intégration 3H**, peu déblindé, correspondant au groupe $-\text{CH}_3$ (les 3 protons sont couplés avec le proton de l'atome de carbone porteur du groupe R).

La spectroscopie de RMN ^1H permet donc de distinguer les produits isomères.

Q38. Dans cette réaction, il n'y a **aucune perte d'atomes** comme le montre le bilan écrit à la Q35. De plus, il n'y a **pas de sous-produit à éliminer.**



Partie III - Propriétés des alliages platine-rhodium

Q39. Les données cristallographiques indiquent que la maille conventionnelle pour Rh ou Pt pur est une maille CFC (schéma classique du cours). *A vous de détailler.*

Les paramètres de maille a sont très proches pour les deux métaux et permettent de calculer des rayons R qui sont de ce fait aussi être voisins.

Les atomes sont tangents sur la diagonale d'une face ce qui donne : $a \cdot \sqrt{2} = 4 \cdot R$

A.N. : $R(\text{Rh}) = 134 \text{ pm}$; $R(\text{Pt}) = 139 \text{ pm}$

Ces rayons très proches rendent **l'hypothèse d'un alliage de substitution plausible.**

Solution Solide de Substitution.

On peut calculer le rayon R_o d'un site octaédrique de la structure CFC de Pt sans déformation.

On a la relation : $R_o + R(\text{Pt}) = \frac{1}{2} a(\text{Pt})$ qui permet de calculer $R_o = 57 \text{ pm}$.

R_o est très inférieur à $R(\text{Rh})$ (comme attendu). Ainsi, les sites octaédriques de la structure CFC du platine sont bien très petits pour accueillir un atome Rh (et les sites tétraédriques sont encore plus petits !).

Rappel : $R_o \approx 0,40 \cdot R(\text{atome})$ et $R_T \approx 0,20 \cdot R(\text{atome})$ Très pratique pour aller vite.

On exclut ainsi l'hypothèse d'un alliage d'insertion : il s'agit bien d'un **alliage de substitution.**

Q40. Le diagramme ne présente pas de palier eutectique donc Pt et Rh sont **totalelement miscibles à l'état solide et à l'état liquide**. Les deux courbes forment un fuseau déformé (ce qui indique un mélange non idéal) et sont le liquidus (courbe supérieure) et le solidus (courbe inférieure).

• Domaines :

Au-dessus du liquidus : domaine monophasé ; présence d'une seule phase liquide contenant Rh(l) et Pt(l), notée **L** par la suite

En-dessous du solidus : domaine monophasé ; présence d'une seule phase solide contenant Rh(s) et Pt(s), notée **S** par la suite

Entre le liquidus et le solidus : domaine diphasé ; présence des deux phases L et S.

• Calcul de la variance réduite dans le "fuseau central" :

Le système comportant une phase solide et une phase liquide est décrit par **6 variables intensives** :

T, P , les fractions massiques en phase solide $\omega_{\text{Pt}}^{\text{S}}$ et $\omega_{\text{Rh}}^{\text{S}}$, et celles en phase liquide $\omega_{\text{Pt}}^{\text{L}}$ et $\omega_{\text{Rh}}^{\text{L}}$.

Il existe entre ces variables intensives, 4 relations linéairement indépendantes :

- la somme des fractions massiques en phase solide est égale à 1 : $\omega_{\text{Pt}}^{\text{S}} + \omega_{\text{Rh}}^{\text{S}} = 1$

- la somme des fractions massiques en phase liquide est égale à 1 : $\omega_{\text{Pt}}^{\text{L}} + \omega_{\text{Rh}}^{\text{L}} = 1$

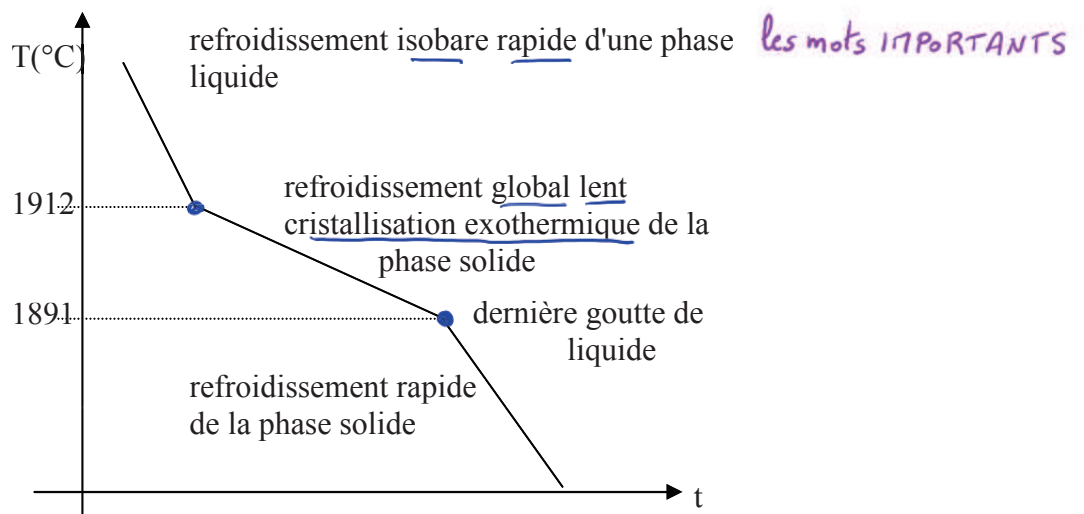
Bien nommer les variables

⚠ ne pas écrire K° tout court.

- l'équilibre de fusion $Pt(s) = Pt(l)$ est régi par une loi de Guldberg et Waage $K^{\circ}_1 = Q_{eq}$ qui donne un lien entre T , ω_{Pt}^L et ω_{Pt}^S ;
- l'équilibre de fusion $Rh(s) = Rh(l)$ est régi par une loi de Guldberg et Waage $K^{\circ}_2 = Q_{eq}$ qui donne un lien entre T , ω_{Rh}^L et ω_{Rh}^S .

Ainsi, la variance est égale à 2 ($= 6 - 4$). La variance réduite, puisque la pression est fixée à $P^\circ = 1$ bar, donne **un nombre de degrés de liberté égal à 1**. Le système est ainsi **monovariant**. Si la température est fixée, alors la composition de chacune des phases est fixée. *penser à conclure*

Q41. Pour $\omega(Rh) = 0,25$: on observe trois parties dans la courbe d'analyse thermique du refroidissement de $2000^\circ C$ jusqu'à la température ambiante. Si on assimile les courbes à des portions de droite :



Entre $2000^\circ C$ et $1912^\circ C$: le système comporte une phase liquide de composition $\omega_{Rh}^L = 0,25$

Entre $1912^\circ C$ et $1891^\circ C$: le système comporte deux phases, une phase liquide et une phase solide, dont les compositions varient dès que la température change. La rupture de pente à $1912^\circ C$ s'explique par le fait que la cristallisation est exothermique.

En dessous de $1891^\circ C$: le système comporte une phase solide de composition $\omega_{Rh}^S = 0,25$. On observe une rupture de pente à $1891^\circ C$ puisque le changement d'état est terminé.

Pour $1905^\circ C$: le liquide a la composition initiale : $\omega_{Rh}^L = 0,25$ et le premier grain de solide a la composition obtenue par le théorème de l'horizontale (lecture sur le solidus) soit approximativement $\omega_{Rh}^S = 0,32$.

Pour $1891^\circ C$: la fraction de Rh en phase solide vaut : $\omega_{Rh}^S = 0,25$ et la dernière goutte de liquide a la composition obtenue par le théorème de l'horizontale (lecture sur le liquidus) soit approximativement $\omega_{Rh}^L = 0,18$.

Q42. Dans le four \square : $4 NH_3(g) + 5 O_2(g) = 4 NO(g) + 6 H_2O(g)$

• Choix de P

Supposons un état "avant perturbation", à l'équilibre sous P_1 , tel que $A_{av} = 0 = A^\circ - RT \ln Q_{av}$ avec $Q_{av} = K^\circ$.

Perturbons le système en augmentant P à la valeur $P_2 > P_1$.

Après perturbation : $A_{ap} = A^\circ - RT \ln Q_{ap} = RT \ln [Q_{av} / Q_{ap}]$

Par définition : $Q = \frac{P(NO)^4 \cdot P(H_2O)^6}{P(NH_3)^4 \cdot P(O_2)^5} \cdot P^\circ = \frac{x(NO)^4 \cdot x(H_2O)^6 \cdot P}{x(NH_3)^4 \cdot x(O_2)^5 \cdot P^\circ}$

Donc $Q_{av} / Q_{ap} = P_1 / P_2 < 1$ et $A_{ap} < 0$.

Si P augmente, la réaction évolue dans le sens indirect.

$\hookrightarrow A^\circ = RT \ln Q_{av}$

Une pression faible est donc favorable à la combustion de l'ammoniac dans le four ①.

On retrouve la loi de modération selon laquelle si on diminue la pression, l'équilibre est déplacé dans le sens d'une augmentation de la quantité de matière en phase gazeuse c'est-à-dire ici dans le sens direct. *→ pour aller vite*

• Calcul de l'enthalpie standard de la réaction de combustion grâce à la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = 6 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{NO}(\text{g})) - 4 \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) - 5 \Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g}))$$

avec $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 0$ car $\text{O}_2(\text{g})$ est le corps pur simple dans son état standard de référence de l'élément Oxygène.

A.N. : $\Delta_r H^\circ = -906,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_r H^\circ < 0$ donc la réaction est **exothermique** dans le sens direct, d'où l'**échauffement** du milieu lors de cette étape.

Q43. Dans le four ③ : $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{NO}_2(\text{g})$

D'après la loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{NO}_2(\text{g})) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{NO}(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g}))$

A.N. : $\Delta_r H^\circ = -114 \text{ kJ.mol}^{-1}$

La réaction est **exothermique dans le sens direct** puisque $\Delta_r H^\circ < 0$.

Supposons un état "avant perturbation", à l'équilibre sous T_1 , tel que $A_{av} = 0 = A^\circ(T_1) - RT_1 \text{Ln} Q_{av}$ avec $Q_{av} = K^\circ(T_1)$.

Perturbons le système en augmentant T à la valeur $T_2 > T_1$.

Après perturbation : $A_{ap} = A^\circ(T_2) - RT_2 \text{Ln} Q_{av} = RT_2 \text{Ln}[K(T_2) / K^\circ(T_1)]$

le même cas Rapide.

D'après la relation de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$, la constante d'équilibre K° augmente quand T

diminue puisque $\Delta_r H^\circ < 0$ donc $A_{ap} < 0$ si $T_2 > T_1$ et la réaction est défavorisée.

Ainsi, si on veut favoriser l'oxydation de NO(g), il faut travailler à basse température (pas trop basse pour que cela ne pose pas de problèmes de cinétique).

On retrouve la loi de modération selon laquelle une diminution de température déplace la réaction dans le sens exothermique, c'est-à-dire dans le sens direct ici.

Q44. Pour un gaz parfait de quantité de matière n , la pression partielle p dans une enceinte de volume V s'écrit : $p = nRT / V = cRT$ où c est une concentration molaire. *la vitesse est définie avec [] .*

Si la réaction présente un ordre partiel p par rapport à $\text{NO}(\text{g})$ et un ordre partiel q par rapport à $\text{O}_2(\text{g})$ alors la vitesse a pour expression : $v = k[\text{NO}]^p[\text{O}_2]^q$ où $[\text{NO}]$ est la concentration molaire en $\text{NO}(\text{g})$ et $[\text{O}_2]$ est la concentration molaire en $\text{O}_2(\text{g})$.

Dans la première expérience, la pression partielle initiale en $\text{O}_2(\text{g})$ est bien plus élevée que la pression partielle initiale en $\text{NO}(\text{g})$. Ainsi, on observe une **dégénérescence de l'ordre** et la vitesse peut s'écrire : $v = k_{app}[\text{NO}]^p$ avec $k_{app} = k[\text{O}_2]^q$ qui est une constante. L'exploitation des données permet alors de déterminer l'ordre partiel p par rapport à NO .

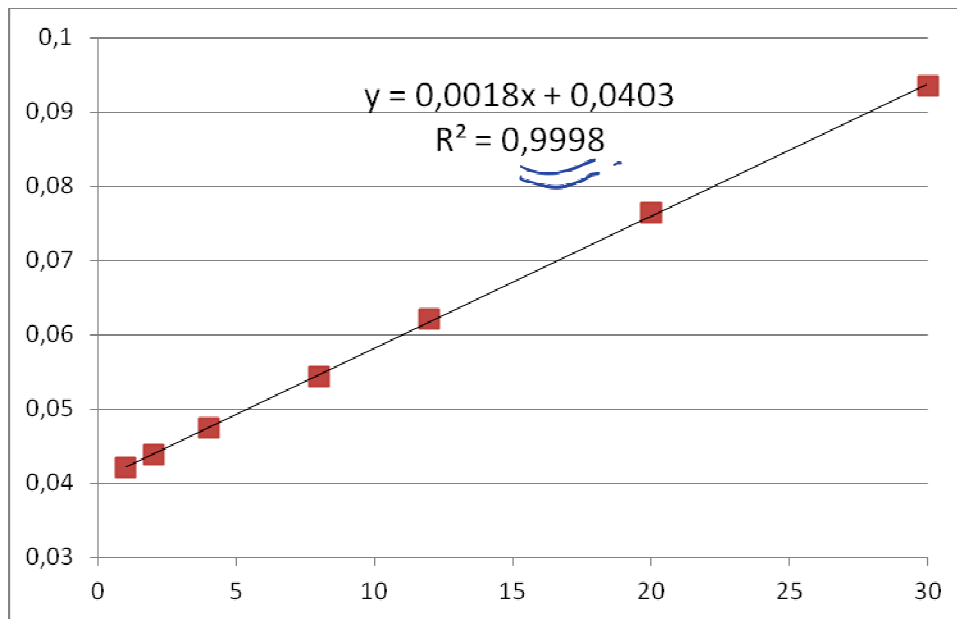
De manière symétrique, dans la seconde expérience, la pression partielle initiale en $\text{NO}(\text{g})$ est bien plus élevée que la pression partielle initiale en $\text{O}_2(\text{g})$. La vitesse peut s'écrire : $v = k_{app}'[\text{O}_2]^q$ avec $k_{app}' = k[\text{NO}]^p$ qui est une constante. L'exploitation des données permet alors de déterminer l'ordre partiel q par rapport à $\text{O}_2(\text{g})$.

Q45. Si $p = 2$: $v = - (1/2) d[\text{NO}]/dt = k_{app}[\text{NO}]^2$ pour la première expérience.

Par intégration, en tenant compte des conditions initiales : $\frac{1}{[\text{NO}]} = \frac{1}{[\text{NO}]_0} + 2k_{app}.t$

D'après Q.44, la pression partielle en NO notée $p(\text{NO})$ et la concentration molaire $[\text{NO}]$ sont proportionnelles. On trace le graphe représentant $1/P(\text{NO})$ en fonction du temps. Les points sont

alignés (coefficient de corrélation proche de 1 pour la régression linéaire) ce qui valide l'hypothèse $p = 2$.



Graph representing $1/p(\text{NO})$ (in Pa^{-1}) as a function of time t (in min)

Q46. La vitesse peut être définie comme la vitesse d'apparition de $\text{NO}_2(\text{g})$ donc

$$v = \oplus (1/2) \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = v_2 = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] \quad \text{ECD} = (2)$$

L'équilibre est rapide donc $v_1 = v_{-1}$ soit $k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2]$

Finalemt : $v = k_2 k_1 [\text{O}_2][\text{NO}]^2 / k_{-1}$. **On retrouve bien $p = 2$ et $q = 1$.**

ER

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

Q47. Dans le réacteur ③, en régime permanent stationnaire, on peut écrire le bilan suivant :

$$\left(\frac{dn_{\text{NO}}}{dt} \right)_E + \left(\frac{dn_{\text{NO}}}{dt} \right)_R + \left(\frac{dn_{\text{NO}}}{dt} \right)_S = 0$$

où l'indice E correspond à ce qui entre, l'indice R correspond à ce qui réagit, l'indice S correspond à ce que l'on trouve à la sortie.

Si D est le débit volumique, il est identique à l'entrée et à la sortie donc :

$$\left(\frac{dn_{\text{NO}}}{dt} \right)_E = D \cdot [\text{NO}]_E \quad \text{et} \quad \left(\frac{dn_{\text{NO}}}{dt} \right)_S = D \cdot [\text{NO}]_S$$

Par ailleurs, par définition de la vitesse volumique v_1 : $v_1 = -\frac{1}{2V} \left(\frac{dn_{\text{NO}}}{dt} \right)_R$

On obtient donc : $D \cdot [\text{NO}]_E - 2Vv_1 - D \cdot [\text{NO}]_S = 0$

soit $v_1 = \frac{D \cdot ([\text{NO}]_E - [\text{NO}]_S)}{2V} = \frac{D \cdot (P(\text{NO})_E - P(\text{NO})_S)}{2 \cdot RTV}$

en réacteur ouvert il n'y a PAS d'eq. différentielle à résoudre.

Q48. Si $P(\text{NO})_S = \frac{P(\text{NO})_E}{2}$ alors $v_1 = \frac{D \cdot P(\text{NO})_E}{4 \cdot RTV}$

A.N : $D = 50 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; $p(\text{NO})_{\text{entrée}} = 10^5 \text{ Pa}$; $T = 373 \text{ K}$; $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$V = 10^{-1} \text{ m}^3$ donc $v_1 = 4 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$