

Problème II- Propriétés des alliages platine-rhodium

Le rhodium est un métal dur et cassant, qui n'est présent dans la croûte terrestre qu'à raison d'environ 1 mg par tonne de terre : il s'agit donc d'un métal rare et coûteux dont la production mondiale avoisine actuellement environ vingt-cinq tonnes par an. Il est principalement utilisé en tant que catalyseur sous forme pure ou allié au platine. L'alliage platine-rhodium sert également à la fabrication de thermocouples pour les mesures de températures élevées. Dans ce problème, nous nous intéressons à l'extraction du rhodium, à son utilisation en tant que catalyseur, ainsi qu'aux propriétés des alliages platine-rhodium.

Partie I - Extraction du rhodium

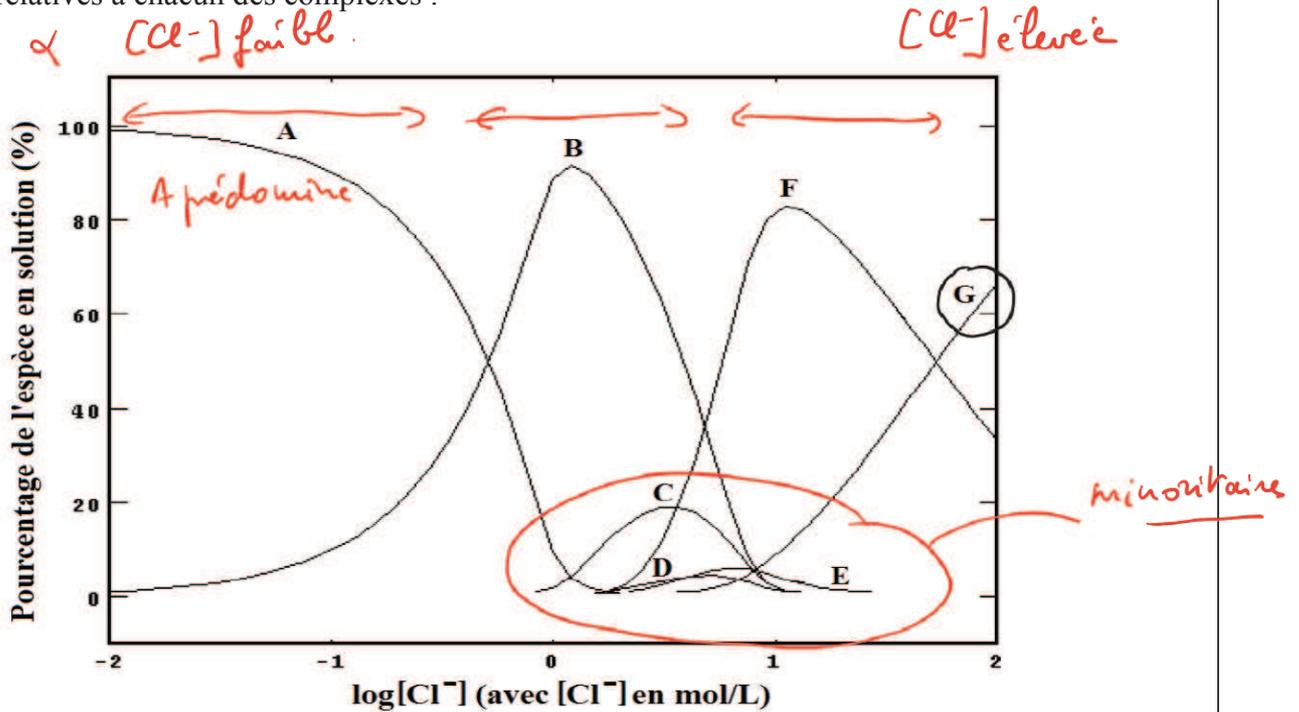
Le rhodium est un élément chimique de symbole Rh appartenant à la 5e ligne de la classification périodique et possédant 9 électrons de valence. Il fut découvert en 1803 par William Hyde Wollaston à partir de minerais provenant d'un gisement de platine colombien. Il tire son nom du mot grec « ρόδον » (rhodon) qui signifie « rose » en raison de la couleur rose-rouge de quelques composés stables du rhodium, en particulier de l'hydroxyde de rhodium. Avec le ruthénium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine, le rhodium forme l'ensemble des « platinoïdes ». On trouve généralement le rhodium au nombre d'oxydation +III avec une configuration électronique particulièrement stable se terminant en $5s^1 4d^5$.

- Q26** Déterminer le numéro atomique du rhodium ainsi que sa configuration électronique. Justifier la réponse.
- Q27** Donner la configuration électronique de Rh(III) et la comparer à celle de l'énoncé. Interpréter.
- Q28** Parmi l'ensemble des platinoïdes, indiquer lequel possède des propriétés chimiques similaires à celles du rhodium. Justifier la réponse.
- Q29** En milieu aqueux chlorhydrique (par exemple et en présence de trichlorure d'aluminium $AlCl_3$), le platine (IV) forme majoritairement le complexe stable $PtCl_6^{2-}$ (aqueux). Préciser la géométrie du complexe $PtCl_6^{2-}$. On indiquera le nom de cette structure géométrique, on donnera sa représentation de Cram et on précisera la valeur des angles valenciels.
- Q30** Le complexe du rhodium (III) contenant 2 ligands chloro Cl^- ($p=2$) et 4 ligands aqua H_2O ($q=4$) (**document 3**) présente une géométrie similaire à $PtCl_6^{2-}$ dans lequel l'ion Pt^{4+} est entouré de 6 ligands chloro : donner le nombre total de stéréoisomères de ce complexe, les représenter et préciser la relation de stéréoisomérisation qui les lie.
- Q31** Donner, en justifiant succinctement, la formule de chacune des espèces **A** à **G** apparaissant sur le graphique du **document 3**.
- Q32** Écrire la réaction de formation du complexe **B** à partir du complexe **A** puis à partir du **document 3**, estimer graphiquement, en expliquant votre méthode, la constante d'équilibre de cette réaction.
- Q33** En utilisant les **documents 3 et 4**, préciser la formule du complexe du rhodium (III) prédominant en solution lorsqu'on en extrait environ 90 %.
- Q34** Commenter en quelques mots les différentes parties du mode opératoire d'extraction du rhodium identifiées par des caractères gras dans le **document 4**.

Document 3 - Complexes formés Rh(III) avec l'ion chlorure en solution aqueuse

Le rhodium (III) peut former différents complexes $RhCl_p(H_2O)_q^x$ (aqueux) (où les indices p et q sont des entiers positifs ou nuls tels que $p + q = 6$ et x est la charge algébrique de l'édifice) en fonction

de la concentration en ions chlorures Cl^- comme l'indique le graphique ci-dessous, les lettres A à G étant relatives à chacun des complexes :



Source : *Advances in Applied Science Research*, 2014, 5(4), 100-106

Document 4 - Étude d'un procédé d'extraction du rhodium

La production mondiale de rhodium provient principalement de sa récupération au cours de traitement d'autres minerais. Les principaux producteurs sont l'Afrique du Sud, la Russie et le Canada.

L'une des méthodes d'extraction du rhodium est étudiée dans la publication rédigée par M.H.H. Mahmoud, M.A. Barakat, Y.S. Mahrous et M.F. El-Shahat (*Advances in Applied Science Research*, 2014, 5(4), 100-106) :

1 kg de platine résiduel est récupéré dans des réacteurs de production d'acide nitrique de la société *The Egyptian Chemical Industries Company*. La poussière contient principalement des oxydes de fer, de la silice SiO_2 , du platine Pt au nombre d'oxydation +IV et du rhodium Rh au nombre d'oxydation +III.

5 mg de cet échantillon sont portés à ébullition pendant 45 min dans un volume de 5 mL d'une solution aqueuse contenant du trichlorure d'aluminium AlCl_3 ($\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{Cl}^-(\text{aq})$) à une concentration C judicieusement choisie et de l'acide nitrique aqueux HNO_3 ($\text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$) à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

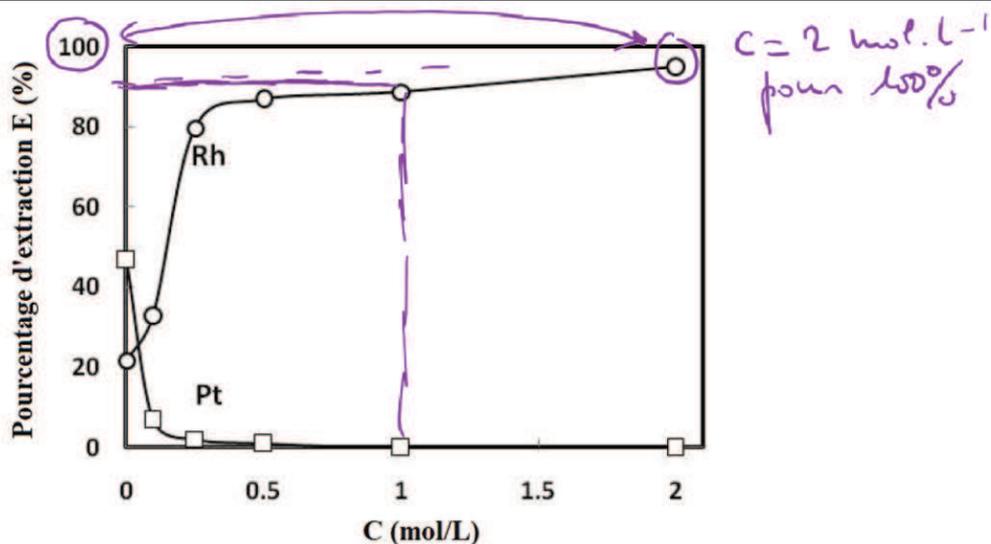
Le platine Pt(IV) et le rhodium Rh(III) se dissolvent quantitativement dans la solution sous forme de complexes. Après refroidissement, on ajoute à cette solution 5 mL d'eau distillée et on obtient alors 10 mL d'une phase aqueuse contenant les deux métaux à séparer. Dans un matériel de verrerie adapté, on procède alors à plusieurs extractions liquide-liquide de cette phase aqueuse à l'aide d'un volume total de 50 mL d'une phase organique contenant un agent d'extraction des complexes formés par le platine et le rhodium dissous dans du toluène. Les deux phases sont ensuite séparées et la phase organique est neutralisée puis séchée.

Le graphique ci-dessous représente le pourcentage de la quantité de matière extraite de chaque métal M dans la phase organique par rapport à leur quantité initialement présente en phase aqueuse, en fonction de la concentration C en trichlorure d'aluminium.

ampoule à décanter.

↑ Rdt.

↓ aqueuse
acide
donc q'aga un peu acide.



Source : *Advances in Applied Science Research*, 2014, 5(4), 100-106

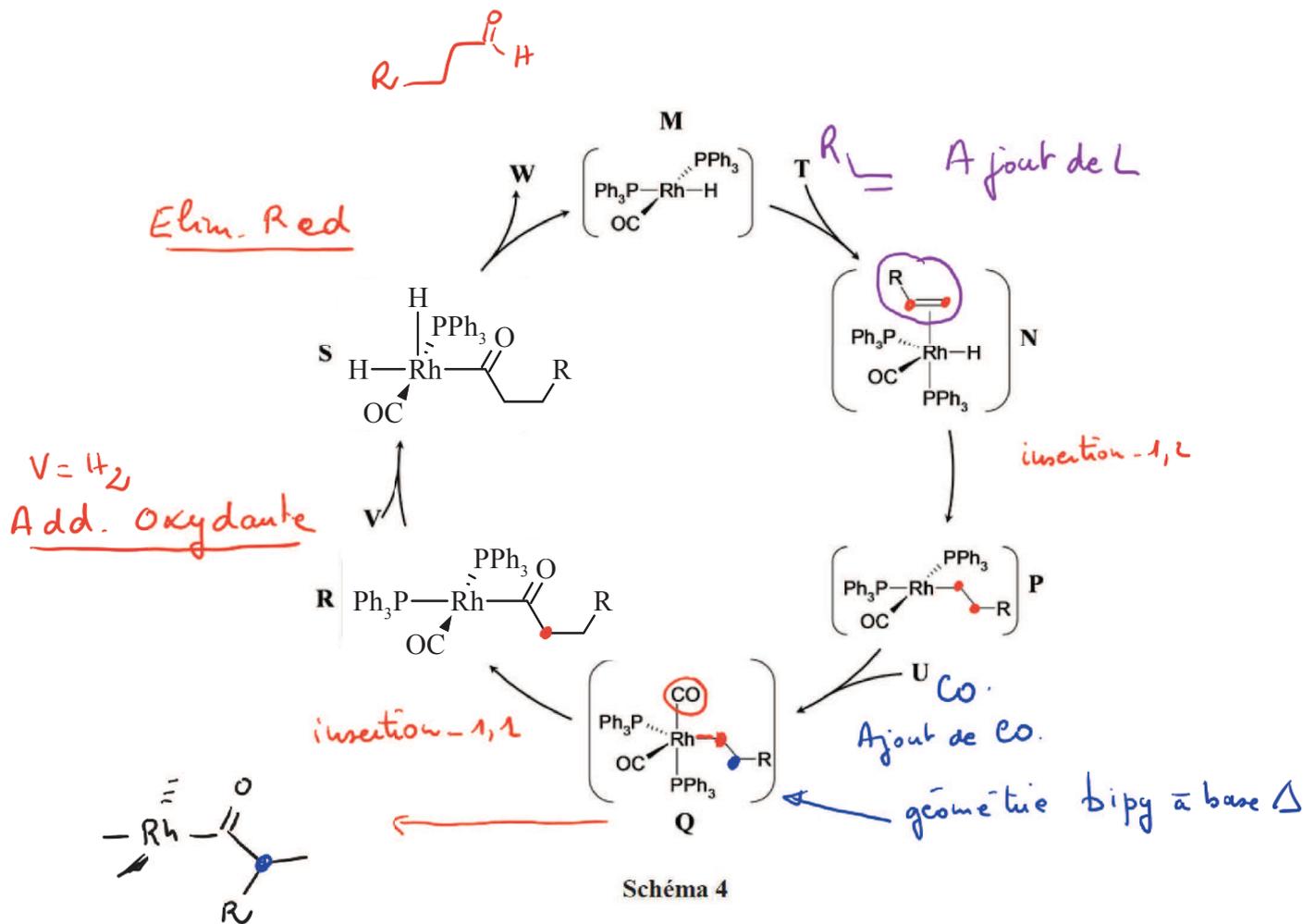
Partie 2 : Utilisation de complexes de rhodium en tant que catalyseur

Le rhodium est utilisé en tant que catalyseur sous forme de complexe $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (où Ph représente le groupe phényle C_6H_5) dans la réaction d'hydroformylation qui permet de synthétiser un aldéhyde à partir du monoxyde de carbone. Ce procédé, découvert en 1938 par Otto Roelen, est principalement utilisé pour produire des aldéhydes comprenant de 3 à 19 atomes de carbone. Le butanal est le principal produit synthétisé par cette voie de synthèse (75 % de la production totale par réaction d'hydroformylation).

La réaction d'hydroformylation occupe une place privilégiée dans le domaine de la chimie verte. En effet, elle répond directement à l'un des principes essentiels d'une chimie plus respectueuse de l'environnement : l'économie atomique.

- Q35** Identifier la nature des espèces **T**, **U**, **V** et **W** et écrire l'équation-bilan de la réaction d'hydroformylation.
- Q36** Indiquer les étapes de ce cycle catalytique conduisant à une variation du nombre d'oxydation du rhodium Rh en précisant la valeur de cette variation. Proposer un nom pour les étapes $\text{Q} \rightarrow \text{R}$, $\text{R} \rightarrow \text{S}$ et $\text{S} \rightarrow \text{M}$.
- Q37** Lors de cette synthèse, une analyse du milieu par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) montre qu'un isomère de chaîne du produit attendu est formé en faible quantité : donner sa formule et identifier l'étape du cycle expliquant sa formation. Comment qualifier cette réaction en termes de sélectivité ? Expliquer en quoi la RMN ^1H permet de distinguer les deux produits isomères.
- Q38** Expliquer en quoi l'hydroformylation « occupe une place privilégiée dans la chimie verte » grâce à « l'économie atomique ».

Le cycle catalytique est représenté ci-dessous :



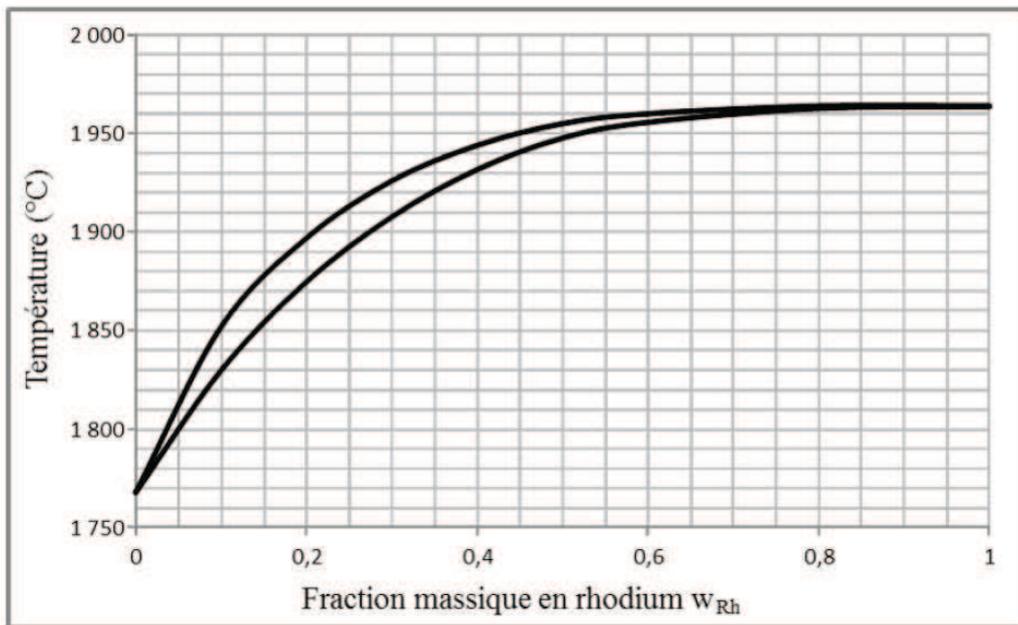
Partie 3 - Propriétés des alliages platine-rhodium

- Q39** Représenter une maille cristallographique de platine ou de rhodium pur. Démontrer à l'appui de calculs simples que l'alliage entre le platine et le rhodium ne peut pas être un alliage d'insertion. Justifier que l'hypothèse d'un alliage de substitution est plausible.
- Q40** Dans le diagramme binaire Pt-Rh présenté dans le document 5, que peut-on dire de la miscibilité des deux éléments à l'état solide ? Reproduire succinctement l'allure du diagramme sur votre copie. Nommer chacune des deux courbes et identifier chacun des domaines du diagramme, en déterminant le nombre de degrés de liberté (ou variance réduite) pour le domaine situé dans le fuseau central.

Document 5 - Présentation des alliages Pt-Rh

Les alliages platine-rhodium sont des alliages de substitution qui ont plusieurs utilités : ils servent souvent de catalyseurs comme lors de la synthèse de l'acide nitrique (**document 6**, page 13), mais également pour la fabrication de thermocouples permettant des mesures de températures élevées (jusqu'à 1 800 °C). L'alliage Pt₇₅Rh₂₅ (où 75 et 25 représentent des pourcentages massiques) est utilisé dans les verreries industrielles. Ce dernier est synthétisé selon le mode opératoire suivant : 25 kg de rhodium solide d'une part et 75 kg de platine solide d'autre part sont finement broyés, portés à la température de 2 000 °C, puis mélangés ; le mélange ainsi obtenu est homogénéisé puis refroidi lentement jusqu'à température ambiante.

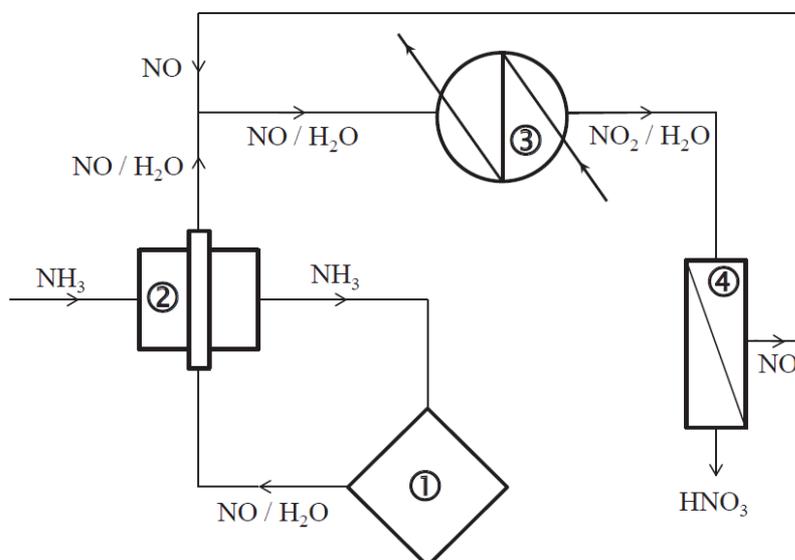
Le diagramme binaire solide-liquide isobare du système platine-rhodium est représenté ci-dessous, pour une pression $P^\circ = 1$ bar, avec en abscisse la fraction massique en rhodium w_{Rh} et en ordonnée la température exprimée en degré Celsius :



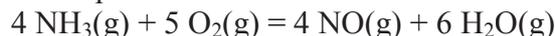
- Q41** Lors de l'étape de refroidissement de l'alliage décrit dans le document 5 de 2 000 °C jusqu'à température ambiante, décrire les phénomènes observés et tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique, en justifiant les éventuelles ruptures de pente. On précisera, sans les justifier, la température des points remarquables et la composition du système (phases présentes, fractions massiques) en ces mêmes points.
- Q42** En raisonnant à partir de la notion d'affinité chimique, discuter du choix de la faible pression dans le four à catalyseur ① présenté dans le **document 6**. En utilisant les données, justifier l'échauffement observé lors de cette étape.

Document 6 - Synthèse de l'acide nitrique

L'acide nitrique HNO_3 est un composé très important dans l'industrie chimique. Il est notamment utilisé pour fabriquer des engrais comme le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 . Son procédé de synthèse, à partir de l'ammoniac NH_3 , a été breveté en 1902 par Wilhelm Ostwald ; le schéma simplifié du procédé industriel est présenté ci-dessous :



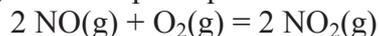
1 est un four à catalyseur Pt-Rh dans lequel a lieu la combustion de l'ammoniac NH₃ à pression constante P = 1,0 bar et à haute température selon la réaction :



La température optimale d'action du catalyseur est de 650 °C. Il faut éviter un échauffement excessif et donc avoir une durée de contact très faible d'environ 1 ms.

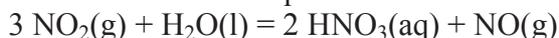
2 est un échangeur de chaleur permettant de refroidir les gaz sortants du four 1 et de préchauffer l'ammoniac entrant dans le four.

3 est un réacteur au sein duquel la température du monoxyde d'azote est abaissée à 100 °C, lui permettant de réagir avec le dioxygène atmosphérique selon la réaction :



Ce réacteur 3, parfaitement agité de volume V = 100 L et supposé isotherme, est alimenté par un débit volumique constant D = 50 L·min⁻¹ en monoxyde d'azote de pression à l'entrée P(NO)₀ = 1,0 bar. En régime permanent, on observe que la pression P(NO)₁ au sein de ce réacteur est constante au cours du temps.

4 est une cuve séparatrice contenant de l'eau dans laquelle le dioxyde d'azote est dissous à température ambiante pour former de l'acide nitrique fumant selon la réaction :



Afin d'étudier la cinétique de la réaction se déroulant dans le réacteur 3, on réalise au laboratoire deux suivis expérimentaux à 25 °C de la pression en réactifs au cours du temps pour des pressions initiales différentes ; on obtient les résultats suivants :

- Expérience 1 : p(NO)₀ = 24,8 Pa et p(O₂)₀ = 1,24·10⁴ Pa)) Cond. luit.

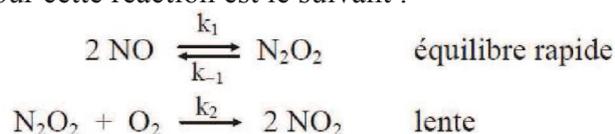
| | | | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Temps t (min) | 1,0 | 2,0 | 4,0 | 8,0 | 12,0 | 20,0 | 30,0 |
| p(NO) (Pa) | 23,8 | 22,8 | 21,1 | 18,4 | 16,1 | 13,1 | 10,7 |

- Expérience 2 : p(NO)₀ = 1,24·10⁴ Pa et p(O₂)₀ = 24,8 Pa

| | | | | | | | |
|-------------------------|------|------|------|------|------|-----|-----|
| Temps t (s) | 10 | 20 | 30 | 60 | 120 | 240 | 360 |
| p(O ₂) (Pa) | 23,1 | 21,3 | 19,8 | 15,9 | 10,2 | 4,2 | 1,7 |

On fait l'hypothèse que la vitesse de la réaction s'écrit sous la forme v = k[NO]^p[O₂]^q, p et q étant des nombres quelconques et k étant la constante de vitesse de la réaction.

Le mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant :



Source : <http://www4.ac-nancy-metz.fr>

Afin d'étudier la cinétique de la réaction se déroulant dans le réacteur ③, on réalise au laboratoire deux suivis expérimentaux à 25 °C de la pression en réactifs au cours du temps pour des pressions initiales différentes ; on obtient les résultats suivants :

- Expérience 1 : $p(\text{NO})_0 = 24,8 \text{ Pa}$ et $p(\text{O}_2)_0 = 1,24 \cdot 10^4 \text{ Pa}$

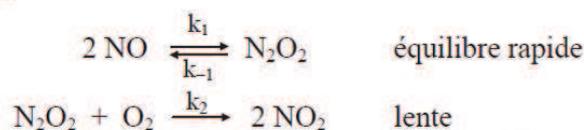
| | | | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Temps t (min) | 1,0 | 2,0 | 4,0 | 8,0 | 12,0 | 20,0 | 30,0 |
| p(NO) (Pa) | 23,8 | 22,8 | 21,1 | 18,4 | 16,1 | 13,1 | 10,7 |

- Expérience 2 : $p(\text{NO})_0 = 1,24 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ et $p(\text{O}_2)_0 = 24,8 \text{ Pa}$

| | | | | | | | |
|-------------------------|------|------|------|------|------|-----|-----|
| Temps t (s) | 10 | 20 | 30 | 60 | 120 | 240 | 360 |
| p(O ₂) (Pa) | 23,1 | 21,3 | 19,8 | 15,9 | 10,2 | 4,2 | 1,7 |

On fait l'hypothèse que la vitesse de la réaction s'écrit sous la forme $v = k[\text{NO}]^p[\text{O}_2]^q$, p et q étant des nombres quelconques et k étant la constante de vitesse de la réaction.

Le mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant :



Source : <http://www4.ac-nancy-metz.fr>

- Q43** En raisonnant à partir de la notion d'affinité chimique, justifier les conditions de température permettant de réaliser quantitativement l'oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote dans le réacteur ③ présenté dans le **document 6**.
- Q44** Pour un gaz parfait, rappeler la relation entre sa pression et sa concentration molaire. Expliquer pourquoi chacune des deux expériences 1 et 2 présentées dans le **document 6** permet de déterminer l'un des ordres partiels par rapport à l'un des deux réactifs de la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote.
- Q45** À partir des valeurs expérimentales présentées dans le **document 6**, montrer, en détaillant la démarche, que l'ordre partiel par rapport au monoxyde d'azote vaut $p = 2$. On admettra que l'ordre partiel par rapport au dioxygène vaut $q = 1$.
- Q46** En détaillant la démarche, vérifier que le mécanisme proposé pour cette réaction est bien en accord avec la loi de vitesse déterminée à la question **Q45**.
- Q47** À partir d'un bilan de matière en NO réalisé en régime permanent stationnaire dans le réacteur ③, montrer que la vitesse de la réaction v_1 s'y produisant à la température $T_1 = 373 \text{ K}$ a pour expression :

$$v_1 = \frac{D(P(\text{NO})_{\text{entrée}} - P(\text{NO})_{\text{sortie}})}{2RTV}$$

- Q48** Sachant que la pression de NO mesurée en sortie du réacteur ③ est 2,0 fois plus faible que celle en entrée, déterminer la valeur numérique de la vitesse de la réaction v_1 se produisant dans ce réacteur en utilisant l'expression de la question **Q47**.

Données :

Numéros atomiques

| Élément | Cl | Ru | Pd | Os | Ir | Pt |
|---------|----|----|----|----|----|----|
| Z | 17 | 44 | 46 | 76 | 77 | 78 |

Données cristallographiques

| Espèce | Rh | Pt |
|--|------------------------|------------------------|
| Structure cristallographique à l'état solide | Cubique Faces Centrées | Cubique Faces Centrées |
| Paramètre de maille a (pm) | 380 | 392 |

Enthalpies standard de formation (supposées indépendantes de la température)

| Espèce | H ₂ O(g) | NH ₃ (g) | NO ₂ (g) | NO(g) |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|-------|
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹) | -241,8 | -45,9 | 33,2 | 90,2 |

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