

**Devoir de chimie 1 : à rendre le 13 ou 15 Septembre**

**Exercice 1** : 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  $5s^1 4d^5$ .

**Q1.**Déterminer le numéro atomique du rhodium ainsi que sa configuration électronique. Justifier la réponse.

**Q2.**Préciser si la configuration électronique de Rh(III) est compatible avec les règles de remplissage électronique. Justifier la réponse. Indiquer d'où provient sa stabilité particulière.

**Q3.**Parmi l'ensemble des platinoïdes, indiquer lequel possède des propriétés chimiques similaires à celles du rhodium. Justifier la réponse.

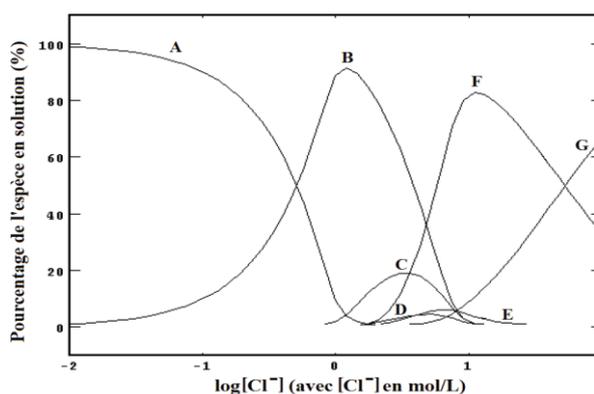
**Q4.**En milieu aqueux chlorhydrique (par exemple et en présence de trichlorure d'aluminium  $AlCl_3$ ), le platine (IV) forme majoritairement le complexe stable  $PtCl_6^{2-}$  (aqueux). Préciser la géométrie du complexe  $PtCl_6^{2-}$ . On indiquera le nom de cette structure géométrique, on donnera sa représentation de Cram et on précisera la valeur des angles valenciels.

**Q5.**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.

**Q6.** Donner, en justifiant succinctement, la formule de chacune des espèces **A** à **G** apparaissant sur le graphique du **document 3**.

**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

**Q7.**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.

**Q8.**En utilisant les **documents 3 et 4**, préciser la formule du complexe du rhodium (III) prédominante en solution lorsqu'on en extrait environ 90 %.

**Q9.** Commenter en quelques mots les différentes parties du mode opératoire d'extraction du rhodium identifiées par des caractères gras dans le **document 4**.

#### 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.

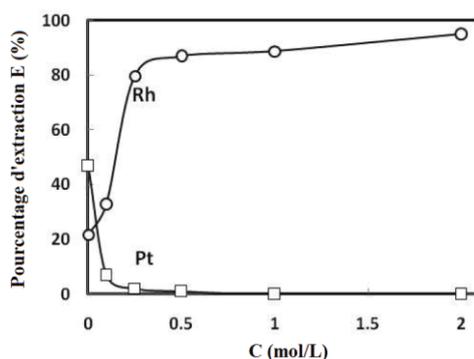
L'une des méthodes d'extraction du rhodium est étudiée dans la publication rédigée par M.H.H. Mahmoud, M.A. Barakat, Y.S. Mahrous et M.F. El-Shahat (*Advances in Applied Science Research*, 2014, 5(4), 100-106) :

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<sub>2</sub>, 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<sub>3</sub> (Al<sup>3+</sup>(aq) + 3Cl<sup>-</sup>(aq)) à une concentration **C**

**judicieusement choisie** et de l'acide nitrique aqueux HNO<sub>3</sub> (H<sup>+</sup>(aq) + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq)) à 2 mol·L<sup>-1</sup>. 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.



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

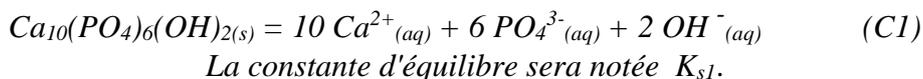
Données :

Numéros atomiques

élément	Cl	Ru	Pd	Os	Ir	Pt
Z	17	44	46	76	77	78

**Exercice 2 :**

L'émail dentaire est composé à 95% d'hydroxyapatite, solide ionique de formule brute  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2(s)}$ . Sa dissolution en solution aqueuse s'écrit :



Q1. Calculer (avec une précision raisonnable) la solubilité  $s$  de l'hydroxyapatite à 37°C dans une solution de pH fixé à 7,2 ne contenant pas d'autres espèces de calcium ni de phosphate dans l'état initial.

La salive en contact avec l'émail dentaire étant constamment renouvelée, ce dernier risque théoriquement de se dissoudre peu à peu. En réalité la salive contient des ions  $Ca^{2+}$  et  $HPO_4^{2-}$  dont on supposera les concentrations constantes :  $[Ca^{2+}] = [HPO_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

On considèrera tout d'abord que le pH salivaire est fixe :  $pH = 7,2$

Q2. Prévoir dans quel sens la réaction (C1) se produit dans ces dernières conditions. Conclure.

On considère à présent un pH variable et on suppose toujours :  $[Ca^{2+}] = [HPO_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Q3. Montrer qu'en dessous d'une certaine valeur de pH qu'on évaluera à une demi-unité près, il existe un risque de dissolution d'hydroxyapatite (déminéralisation, première étape de l'apparition de caries).

Q4. Montrer qu'au-dessus d'une certaine valeur de pH qu'on évaluera à une demi-unité près, il existe un risque de précipitation de  $Ca_3(PO_4)_2(s)$  (participant à la formation de « tartre » dentaire).

**Données :**

Produit ionique de l'eau : à 310K, on prendra  $pK_e = 14,0$

**pKa de couples acido-basiques à 310,15 K :**

$H_3PO_4 / H_2PO_4^-$        $pK_{a1} = 2,15$

$H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$        $pK_{a2} = 7,2$

$HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$        $pK_{a3} = 12,1$

**Constantes de solubilité à 310,15 K :**

Hydroxyapatite  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2(s)$        $pK_{s1} = 117$

Phosphate de calcium  $Ca_3(PO_4)_2(s)$        $pK_{s2} = 27$

**Exercice 3 :** Parmi les membranes utilisées pour l'osmose inverse, celles en acétate de cellulose sont fréquemment employées.

Elles sont synthétisées à partir de la cellulose qui est un biopolymère naturel trouvé par exemple dans le coton.

La cellulose est un polymère dont le motif de répétition est la cellobiose représentée entre crochets sur la figure 4.

La masse molaire de la cellulose est en général comprise entre 15 000 et 2500000  $\text{gmol}^{-1}$ . L'association de 36 chaînes de cellulose forme une microfibrille de cellulose, l'association de 6 microfibrilles forme une macrofibrille et un agencement de plusieurs macrofibrilles forme ce qui est généralement appelé fibre de cellulose.

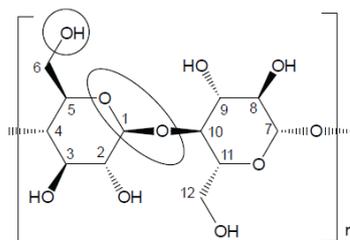
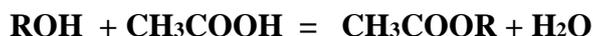


Figure 4 : Représentation du motif cellobiose de la cellulose. c

Q1. Nommer les deux fonctions entourées sur la figure 4 .

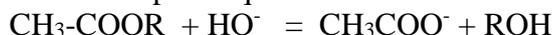
L'acétate de cellulose est préparé industriellement à partir de cellulose , d'acide éthanóique en excès : au cours de cette transformation une fonction alcool (notée ROH ) est estérifiée selon la réaction d'équation bilan :



Lors de la formation de l'acétate de cellulose , la réaction n'est pas automatiquement totale. Il est nécessaire de contrôler le degré de substitution des fonctions alcool car cela joue un rôle fondamental sur les propriétés chimiques de la future membrane .

Ce degré de substitution est déterminé en réalisant une hydrolyse basique totale de l'acétate de cellulose ( notée  $\text{CH}_3\text{-COOR}'$  par la suite). Avec un excès connu de soude , solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (  $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$  ) . Les ions hydroxyde n'ayant pas réagi sont ensuite dosés par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$  ) . le titrage est suivi par mesure du pH de la solution .

La réaction d'hydrolyse peut être modélisée par l'équation bilan :



Le protocole expérimental est décrit dans le document 2 et la courbe de suivi pH-métrique est représentée sur la figure 5 . Les valeurs des volumes équivalents sont 7,9 mL et 10,0 mL .

*Document 2* : Protocole expérimental du dosage en retour de la soude

Une masse  $m$  égale à 0,500g d'acétate de cellulose est introduite dans un volume  $V_b$  égal à 25,0 mL d'une solution de soude à la concentration  $C_b = 1,00 \text{ molL}^{-1}$  .

Le mélange est chauffé à la température de  $65^\circ \text{C}$  pendant 1 heure. A la fin de l'hydrolyse , le solide est filtré sur entonnoir Büchner et lavé à l'eau . Puis le filtrat est récupéré.

Une solution est préparée en engageant tout le filtrat dans une fiole jaugée de volume  $V_0$  égal à 100 mL et en complétant avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge .

Un volume  $V_e$  égal à 20,0 mL de cette solution est prélevé puis dosé par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,500 \text{ molL}^{-1}$  . Un suivi pH-métrique est réalisé lors du dosage .

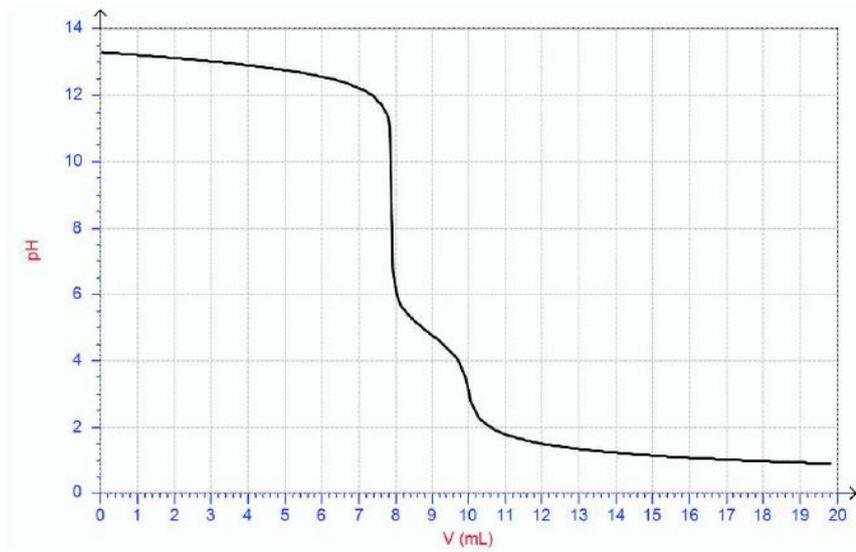


Figure 5 : Courbe du suivi pH-métrique du titrage

Q2. Pour les différentes parties de la courbe ( $V < 10,0$  mL) , préciser une réaction chimique permettant de modéliser les transformations réalisées : écrire son équation bilan , exprimer et évaluer sa constante d'équilibre.

Q3. Déterminer en explicitant précisément la démarche , la quantité totale de fonctions esters de l'acétate de cellulose ayant été hydrolysées , notée  $n_{\text{ester}}$  .

On note  $x$  le degré d'estérification du motif cellobiose ,  $x$  variant de 0 ( cellobiose non estérifiée) à 6 ( cellobiose totalement estérifiée) .

Q4. Montrer que pour un motif de cellobiose possédant un degré  $x$  d'estérification , la masse molaire  $M$  ( en  $\text{gmol}^{-1}$ ) du motif s'exprime par la relation  $M = 324 + 42x$  .

Q5. Pour un échantillon de masse  $m$  ( en g) de cellulose possédant un degré  $x$  d'estérification , exprimer la quantité de motifs notée  $n_{\text{motifs}}$  en fonction des grandeurs  $m$  et  $x$  .

Exprimer la quantité de matière de sites estérifiés  $n_{\text{ester}}$  en fonction de  $x$  et  $n_{\text{motif}}$ .

Q6. En déduire que le degré d'estérification  $x$  vérifie la relation :  $x = \frac{324n_{\text{ester}}}{m-42n_{\text{ester}}}$ .

Evaluer  $x$  et conclure .

Donnée : produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$

Constante d'acidité du couple  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$   $K_a = 10^{-4,8}$

Masse molaire du motif cellobiose :  $M(\text{ motif}) = 324 \text{ gmol}^{-1}$

Masses molaires atomiques en  $\text{gmol}^{-1}$ : H : 1 C : 12 O : 16