

Le sujet comporte 39 questions pour un total de 100 points. Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

I) Etude comparative de quelques propriétés de l'aluminium et du magnésium [CCP PC 2012]

L'aluminium est remarquable pour sa résistance à l'oxydation et sa faible densité. C'est le métal le plus abondant de l'écorce terrestre. Son minerai principal est la bauxite, où il est présent sous forme d'oxyde hydraté dont on extrait l'alumine.

L'aluminium est un produit industriel important, notamment dans l'aéronautique, les transports et la construction. Sa nature réactive en fait également un catalyseur et un additif dans l'industrie chimique.

1. Citer, avec précision, les règles permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental. (4)
2. Ecrire la configuration électronique du magnésium, Mg ($Z = 12$) et de l'aluminium, Al ($Z = 13$), dans leur état fondamental. En déduire le nombre d'électrons de valence du magnésium et de l'aluminium. (3)
3. Préciser la place du magnésium et de l'aluminium (période et colonne) dans la classification périodique. (2)
L'énergie de première ionisation du magnésium est de 738 kJ/mol, celle de l'aluminium, 577 kJ/mol.
4. Rappeler la définition de l'énergie de première ionisation d'un atome. (2)
5. Calculer, dans le modèle de Slater, les constantes d'écran pour les électrons de valence du magnésium et de l'aluminium. En déduire les valeurs des charges effectives des électrons de valence de l'aluminium et du magnésium. (4)
6. Déterminer les énergies de première ionisation pour le magnésium et l'aluminium. (6)
7. Exprimer les énergie de première ionisation de ces deux éléments en kJ/mol et comparer aux grandeurs mesurées. Conclure sur la pertinence du modèle de Slater pour ces atomes. (3)

Données

Règles de Slater : on rappelle que dans le modèle de Slater l'énergie d'une orbitale atomique

associée au nombre quantique principal n est donnée par : $\varepsilon(n, l) = -13,6 \cdot \left(\frac{Z_{\text{eff}}}{n}\right)^2$,

en eV ($1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$). La charge effective, Z_{eff} , est calculée par : $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$ où Z est le nombre de protons et σ la constante d'écran calculée à partir du tableau ci-dessous :

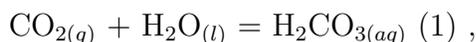
| groupe de l'électron étudié | contribution des autres électrons | | | | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------|------------------------------|--------|------|------------------------|
| | niveaux n-2, n-3... | niveau n-1 | autres électrons du niveau n | | | niveaux n+1, n+2... |
| | | | 1s | s et p | d | |
| 1s | | | 0,30 | | | 0,00 |
| s et p | 1,00 | 0,85 | | 0,35 | 0,00 | 0,00 |

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

II) Stockage océanique du dioxyde de carbone [CCINP PC 2022]

Les océans constituent l'un des réservoirs naturels du dioxyde de carbone atmosphérique. Nous étudions dans cette partie la solubilité du dioxyde de carbone gazeux dans l'eau et dans l'eau de mer. Le stockage océanique du dioxyde de carbone gazeux représente un volume potentiel très important. À de faibles profondeurs (de 0 à moins de 1 000 m de profondeur), on suppose que le dioxyde de carbone gazeux est piégé, par dissolution dans l'eau de mer, en $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$, appelé acide carbonique, représentant le mélange $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, selon la réaction d'équation (1) :



dont la constante d'équilibre thermodynamique K_1^o vaut $10^{-1,6}$ à 298 K.

L'acidification qui en résulte a toutefois des conséquences catastrophiques sur plusieurs écosystèmes.

On note c^o la concentration molaire standard et P^o la pression standard. On suppose que le dioxyde de carbone gazeux suit la loi des gaz parfaits et que la solution aqueuse est infiniment diluée.

8. Déterminer, en argumentant votre réponse, la nature physico-chimique des interactions intermoléculaires entre l'acide carbonique H_2CO_3 et l'eau. (2)
 9. Écrire la relation vérifiée par les potentiels chimiques, à température T fixée et sous une pression totale P fixée à 1 bar, pour un système supposé à l'état d'équilibre, siège de la dissolution dans l'eau du $\text{CO}_{2(g)}$ dans l'eau $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ en acide carbonique H_2CO_3 d'équation (1). (1)
 10. Exprimer, à l'aide de la relation donnée en réponse à la question précédente, la solubilité s du $\text{CO}_{2(g)}$, dimensionnée à une concentration molaire, en fonction de la température T et de la pression partielle du dioxyde de carbone gazeux P_{CO_2} . (6)
- Lors d'extractions liquide-liquide dans certains protocoles expérimentaux de chimie organique, le chlorure de sodium est parfois utilisé pour effectuer une opération dite de "relargage".
11. Rappeler en quoi consiste cette opération et son intérêt. Les résultats présentés pour le dioxyde de carbone dans le tableau 5 sont-ils en accord avec cette opération ? (3)
 12. Décrire, qualitativement, l'influence du pH de la solution aqueuse sur la solubilité du $\text{CO}_{2(g)}$, si on tient compte des propriétés de diacide dans l'eau de l'acide carbonique $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$. (1)

On suppose une solution aqueuse dont le pH est fixé à 8,3 et la pression partielle en dioxyde de carbone P_{CO_2} fixée à $4,0 \cdot 10^{-4}$ bar.

13. Écrire l'équation (2) de dissolution du $\text{CO}_{2(g)}$ dans ces conditions. Déterminer, à 298 K, la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre K_2^0 associée à cette réaction de dissolution du $\text{CO}_{2(g)}$. En déduire la valeur de la solubilité s , exprimée en mol/L, du dioxyde de carbone gazeux. (6)

L'injection de dioxyde de carbone gazeux dans l'océan, à des profondeurs supérieures à 3 000 m, devrait former des sortes de lacs de CO_2 sous-marins. On suppose qu'à ces profondeurs, la température de l'océan est de l'ordre de 4 °C, la pression avoisinant 300 bars.

14. Attribuer les différents états physiques du dioxyde de carbone dans les domaines numérotés I à IV du diagramme fourni figure 3. Nommer les points A et B de ce diagramme. (4)

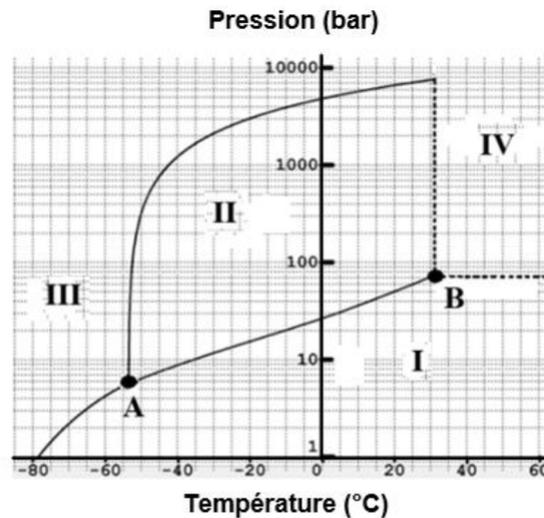


Figure 3 - Diagramme d'état (P , T) du dioxyde de carbone

15. Déterminer l'état physique du CO_2 injecté dans l'océan à des profondeurs supérieures à 3 000 m. Au vu des valeurs de masses volumiques fournies dans le tableau 6, l'injection du $\text{CO}_{2(g)}$ à de telles profondeurs semble-t-elle une alternative intéressante ? (2)

Les gisements d'hydrocarbures en cours d'épuisement et les veines inexploitées de charbon mais dans lesquelles du gaz naturel est présent, sont également autant de réservoirs alternatifs de stockage du dioxyde de carbone.

On suppose qu'aux profondeurs où se situent ces réservoirs, la pression est voisine de 100 bars, la température de 40 °C.

16. L'injection et le stockage du dioxyde de carbone dans les veines inexploitées de charbon semblent-ils une autre alternative intéressante au vu des différentes isothermes d'adsorption présentées figure 4 ci-après ? Quelle serait la nature du gaz récupéré en surface ? (2)

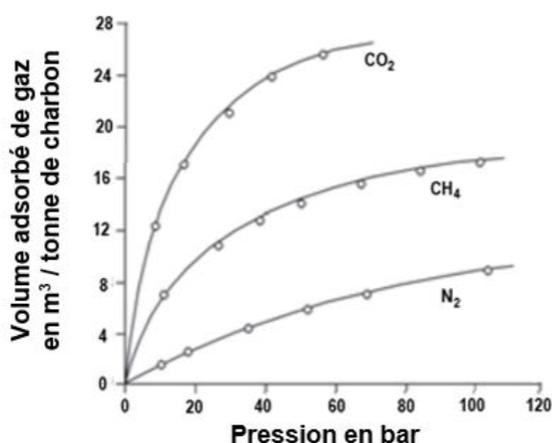


Figure 4 - Isothermes d'adsorption à 40 °C du dioxyde de carbone, du méthane et du diazote

17. Préciser l'état physique du CO_2 injecté dans ces différents réservoirs. Évaluer la variation de volume alors observée pour 1 tonne de $\text{CO}_{2(g)}$ injecté, supposé initialement à 15 °C et sous une pression P fixée à 1 bar. (3)

Données

La masse molaire du CO_2 est de 44 g/mol.

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

Constante d'auto-protolyse de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$

Constantes d'acidité du dioxyde de carbone hydraté $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ à 298 K

$$K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})) = 10^{-6,4} ; K_{a2}(\text{HCO}_3^-(\text{aq})/\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) = 10^{-10,3}$$

Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et entropie molaire standard S_m° supposées indépendantes de la température T

| Composés | $\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{s})$ | $\text{CaCO}_3(\text{s})$ | $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ | $\text{SiO}_2(\text{s})$ | $\text{CO}_2(\text{g})$ | $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ | $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ |
|---|---|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹) | - 4 245 | - 1 210 | - 1 675 | - 905 | - 394 | - 700 | - 285 |
| S_m° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹) | 199 | 91,7 | 50,9 | 46,9 | 214 | 187 | 69,9 |

Tableau 4 - Valeurs des enthalpies standard de formation et des entropies molaires standard

Solubilité du dioxyde de carbone exprimée en fraction molaire d'acide carbonique $x_{H_2CO_3(aq)}$ pour différentes conditions de température T , de pression partielle P_{CO_2} et de concentration en chlorure de sodium C_{NaCl}

| $T = 50\text{ °C} ; C_{NaCl} = 0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | | $T = 100\text{ °C} ; C_{NaCl} = 0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | | $T = 100\text{ °C} ; C_{NaCl} = 3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | |
|--|-------------------|---|-------------------|---|-------------------|
| P_{CO_2} (bar) | $x_{H_2CO_3(aq)}$ | P_{CO_2} (bar) | $x_{H_2CO_3(aq)}$ | P_{CO_2} (bar) | $x_{H_2CO_3(aq)}$ |
| 51,0 | 0,014 | 50,5 | 0,008 | 50,4 | 0,004 |
| 105 | 0,020 | 101 | 0,014 | 103 | 0,008 |
| 202 | 0,023 | 195 | 0,020 | 190 | 0,011 |

Tableau 5 - Solubilité du CO_2

Masse volumique de l'eau de mer et du dioxyde de carbone selon son état*

Masse volumique de l'eau de mer variant, selon la température et la salinité, de 1 020 à 1 030 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

| État* du CO_2 | Masse volumique ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) |
|-----------------|---|
| I | 1,75 à 1,84 |
| II | 920 à 1 100 |
| III | 1 560 |
| IV | 379 à 480 |

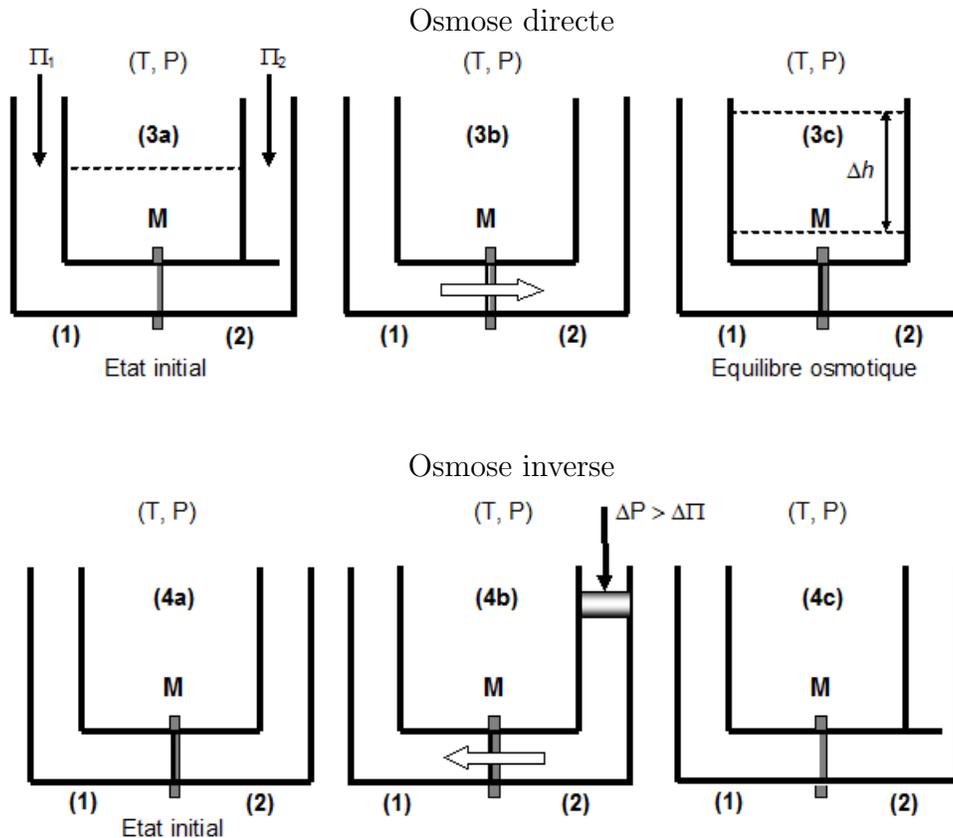
* Les états numérotés I à IV du dioxyde de carbone font référence à ceux rencontrés dans le diagramme d'état du dioxyde de carbone présenté **figure 3**.

Tableau 6 - Masse volumique du CO_2 selon son état physique

III) Osmose inverse [E3A PSI 2007]

Considérons un système S constitué de deux compartiments de même volume V et à la même température T . La membrane M qui les sépare est semi-perméable, seules les molécules de solvant E peuvent la traverser alors qu'elle est imperméable aux espèces A dissoutes en solution et constituantes du soluté. Les solutions sont supposées idéales.

- Le compartiment (1) contient $n_{A(1)}$ moles de A et $n_{E(1)}$ moles de E ; la solution a pour fraction molaire $x_{A(1)}$ en A et $x_{E(1)}$ en E .
- Le compartiment (2) contient $n_{A(2)}$ moles de A et $n_{E(2)}$ moles de E ; la solution a pour fraction molaire $x_{A(2)}$ en A et $x_{E(2)}$ en E .
- Le compartiment (2) contient la solution la plus concentrée ou la plus saline : $x_{A(2)} > x_{A(1)}$.



Le potentiel chimique $\mu_i(T, P)$ d'un constituant A_i dans un mélange liquide idéal sous une pression P et à la température T est relié à sa fraction molaire x_i et au potentiel chimique $\mu_i^*(T, P)$ du constituant A_i pur pris dans les mêmes conditions (T, P) par la relation :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^*(T, P) + R.T. \ln(x_i).$$

18. Quelles relations a-t-on entre les fractions molaires $x_{A(1)}$ et $x_{E(1)}$, puis entre $x_{A(2)}$ et $x_{E(2)}$? (1)

19. Exprimer, pour le compartiment (1), les potentiels chimiques $\mu_{E(1)}(T, P, x_{E(1)})$ du solvant E et $\mu_{A(1)}(T, P, x_{A(1)})$ du soluté A en fonction de $x_{E(1)}$, $x_{A(1)}$ et des potentiels chimiques des corps purs. Ecrire de même $\mu_{E(2)}(T, P, x_{E(2)})$ et $\mu_{A(2)}(T, P, x_{A(2)})$ pour le compartiment (2). (2)

L'osmose directe se traduit par un flux du solvant dirigé du compartiment (1) vers le compartiment (2) jusqu'à ce que le système soit à l'équilibre osmotique.

20. Relier les variations $dn_{E(1)}$ et $dn_{E(2)}$ dues au passage spontané du solvant à travers la membrane. Que dire de $dn_{A(1)}$ et $dn_{A(2)}$? (2)

21. La température et la pression étant constantes, écrire la différentielle dG de l'enthalpie libre du système S en fonction de $\mu_{E(1)}(T, P, x_{E(1)})$, $\mu_{E(2)}(T, P, x_{E(2)})$ et $dn_{E(1)}$, puis en fonction de $x_{A(1)}$, $x_{A(2)}$, $dn_{E(1)}$, de la température T et de la constante des gaz parfaits R . (2)

22. En déduire le sens du transfert des molécules de solvant à travers la membrane. (1)

La pression osmotique absolue Π_1 de la solution (1) est définie comme la pression qu'il faut lui appliquer pour arrêter l'arrivée du solvant (l'eau dans la solution (1)) en considérant que la solution (2) n'est constituée que d'eau pure. Le volume molaire du solvant pur, supposé indépendant de la pression dans l'intervalle de pression considéré, est défini par :

$$V_{m,e}^* = \left(\frac{\partial \mu_E^*(T, P)}{\partial P} \right)_T.$$

23. Déterminer dans le cas d'une solution assez diluée où $x_{A(1)} \ll 1$ et $\Pi_1 \ll P$, la différence :

$$\mu_E^*(T, P + \Pi_1) - \mu_E^*(T, P).$$

En déduire la relation de Van't Hoff reliant Π_1 , $x_{A(1)}$, R , T et : $\Pi_1 = \frac{x_{A(1)} \cdot R \cdot T}{V_{m,e}^*}$. (3)

24. Quelle équation relie Π_1 , le volume du solvant pur V_E , $n_{A(1)}$, R et T ? Dédurre de cette loi l'expression de Π_1 en fonction de R , T et $C_{A(1)}$ la concentration molaire du soluté A. [le volume du solvant pur V_E est supposé identique au volume de la solution (solvant + soluté)]. (3)

Dans le cas où le compartiment (1) contient plusieurs espèces dissoutes A_i de concentrations molaires respectives $C_{i(1)}$, la pression osmotique absolue Π_1 de la solution (1) est : $\Pi_1 = \sum_i C_{i(1)} \cdot R \cdot T$.

25. Calculer la pression osmotique absolue d'une solution aqueuse de NaCl, dont la concentration en sel vaut 0,35 g/L (ou 0,35 kg.m⁻³) à 25 °C.

Données : masses molaires $M(Na) = 23$ g.mol⁻¹ et $M(Cl) = 35,5$ g.mol⁻¹ ; constante des gaz parfaits $R = 8,314$ J.K⁻¹.mol⁻¹. (2)

Revenons au système S : Π_1 , la pression osmotique absolue de la solution (1) et Π_2 , la pression osmotique absolue de la solution (2) sont les pressions qu'il faut respectivement appliquer pour stopper le flux de solvant à travers la membrane (figure 3a).

26. La solution (2) est constituée des mêmes espèces dissoutes A_i que la solution (1), mais à des concentrations différentes $C_{i(2)}$: écrire Π_2 en fonction de $C_{i(2)}$, R et T . (1)

27. Lorsque les surpressions Π_1 et Π_2 ne sont plus appliquées, montrer que le système atteint une position d'équilibre caractérisée par une dénivellation Δh correspondant à la pression osmotique apparente : $\Delta \Pi = \Pi_2 - \Pi_1 = \rho_S \cdot g \cdot h$, où ρ_S est la masse volumique de la solution et g l'accélération de la pesanteur. (2)

28. Les deux compartiments renferment des solutions aqueuses de NaCl aux concentrations respectives de 35 g.L⁻¹ et 0,35 g.L⁻¹ ; calculer, à 25 °C, la pression osmotique apparente $\Delta \Pi$, exprimée en bar. (2)

Appliquons sur le compartiment (2) renfermant la solution la plus concentrée, une pression ΔP supérieure à la pression osmotique apparente $\Delta \Pi$; une migration d'eau est alors observée en sens inverse du flux osmotique normal, de la solution plus concentrée vers la solution moins concentrée : c'est le phénomène d'osmose inverse découvert par REID en 1950.

29. Que devient la pression osmotique dans le compartiment de droite où la surpression ΔP est appliquée ? (1)

30. En vous appuyant sur des considérations thermodynamiques, expliquer le sens des transferts dans l'osmose directe et dans l'osmose inverse. (1)

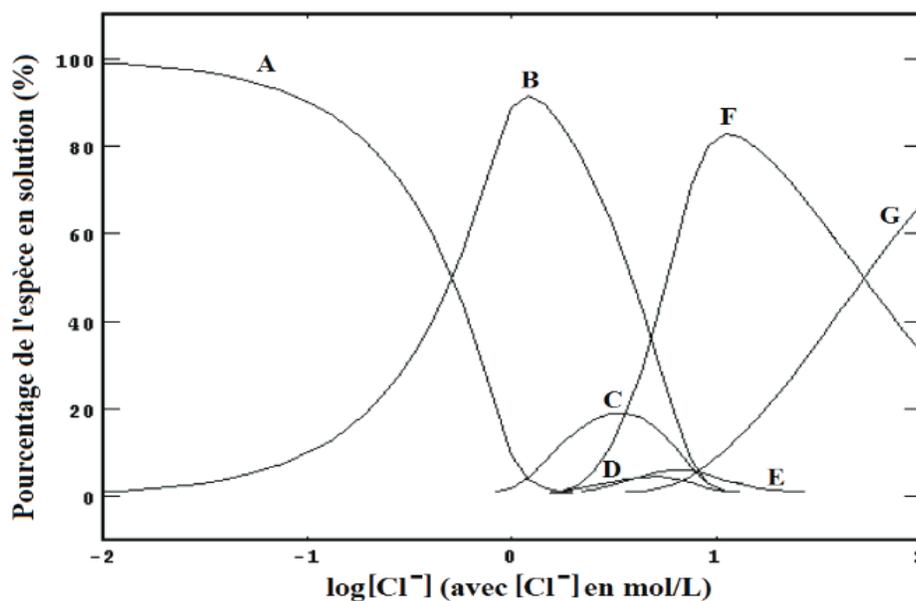
IV) Extraction du rhodium [CCINP PC 2019]

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 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 $5s^14d^5$.

31. Déterminer le numéro atomique du rhodium ainsi que sa configuration électronique. Justifier la réponse. (3)
32. 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. (2)
33. Parmi l'ensemble des platinoïdes, indiquer lequel possède des propriétés chimiques similaires à celles du rhodium. Justifier la réponse. (2)
34. 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. (2)
35. 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. (3)
36. Donner, en justifiant succinctement, la formule de chacune des espèces A à G apparaissant sur le graphique du document 3. (3)

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

Le rhodium (III) peut former différents complexes $\text{RhCl}_p(\text{H}_2\text{O})_q^x$ (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

37. 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. (3)
38. En utilisant les documents 3 et 4, préciser la formule du complexe du rhodium (III) prédominante en solution lorsqu'on en extrait environ 90 %. (2)
39. Commenter en quelques mots les différentes parties du mode opératoire d'extraction du rhodium identifiées par des caractères gras dans le document 4. (3)

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.

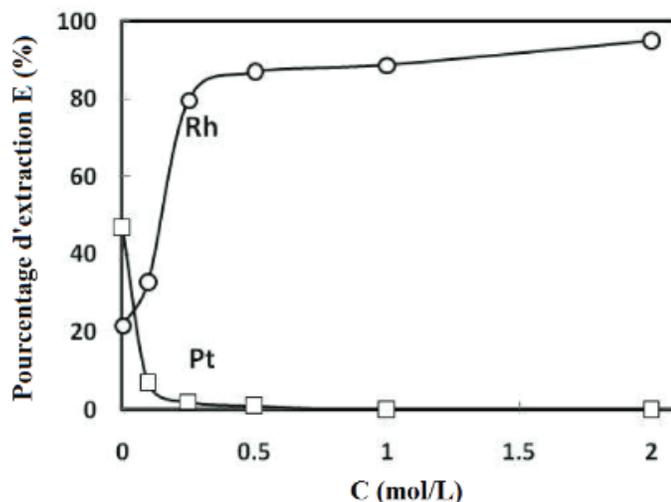
L'une des méthodes d'extraction du rhodium est étudiée dans la publication rédigée par M.H.H. Mahmoud, M.A. Barakat, Y.S. Mahrous et M.F. El-Shahat (*Advances in Applied Science Research*, 2014, 5(4), 100-106) :

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.



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 |