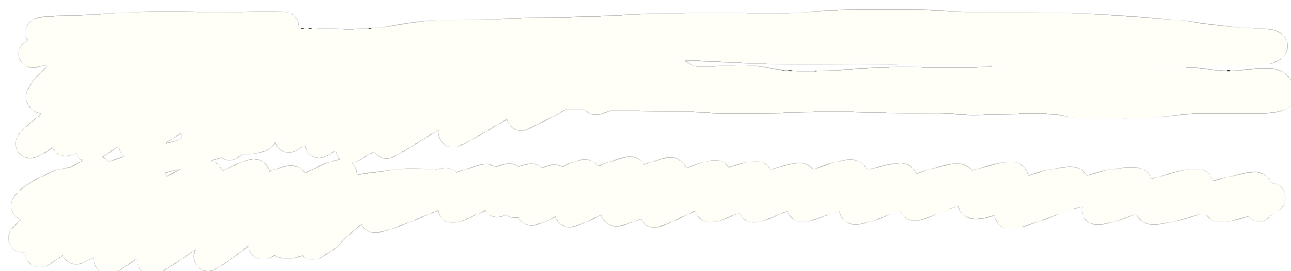


CORRIGE Q26 à Q34

Partie I - Extraction du rhodium

Q26. L'élément rhodium est situé à la 5^{ème} ligne de la classification périodique ; le gaz rare de la 4^{ème} ligne de la classification périodique est Kr et a pour numéro atomique 36. Ainsi : $Z(\text{Rh}) > 36$. L'atome de rhodium a 9 électrons de valence donc $36 + 9 = 45$ protons. On a donc $Z(\text{Rh}) = 45$.

La configuration électronique à l'état fondamental de l'atome Rh est : **[Kr] 5s²4d⁷** en suivant les règles de Klechkowski.



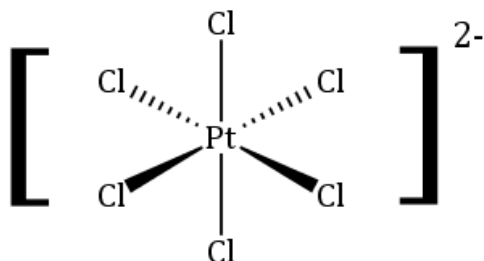
Q27. Dans l'atome Rh, les électrons 5s ont une énergie supérieure à celle des électrons 4d. Ainsi, la configuration électronique attendue pour Rh(III) pourrait être [Kr] 5s⁰4d⁶ : celle qui est proposée dans l'énoncé ne respecte donc pas les règles de remplissage électronique. Pourtant, la configuration la plus stable est : [Kr] 5s¹4d⁵ en raison de la **stabilité particulière des sous-couches à demi-remplies**, permettant l'obtention d'un spin total maximum.

Q28. On recherche parmi les éléments platinoïdes Ru, Pd, Os, Ir et Pt l'élément situé dans la même colonne que Rh.

Ru (Z = 44) et Pd (Z = 46) sont dans la même ligne que Rh. Os (Z = 76), Ir (Z = 77) et Pt (Z = 78) appartiennent à la 6^{ème} ligne.

Le gaz rare de la 5^{ème} ligne est Xe (Z = 54). L'élément situé dans la 6^{ème} ligne qui se trouve en-dessous de Rh a donc pour numéro atomique $Z = 54 + 9 + 14 = 77$: il s'agit de **Ir** pour lequel on peut prévoir des propriétés chimiques similaires à celles de Rh.

Q29. PtCl_6^{2-} est un complexe de type AX_6 avec une géométrie octaédrique autour du cation Pt^{4+} . On peut proposer la représentation de Cram suivante :



Les angles valentiels sont tous égaux à 90° .

Q30. Le complexe $\text{RhCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ possède 2 stéréoisomères : un isomère **TRANS** (à gauche) et un isomère **CIS** (à droite) qui sont **diastéréoisomères**.



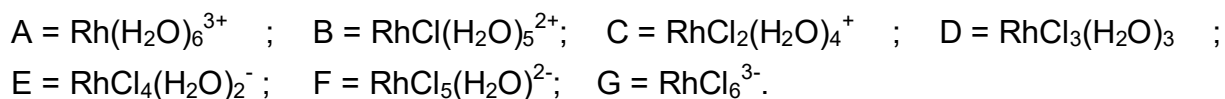
Légende :



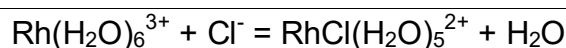
Remarque : La question Q30 nous parait à la limite du programme.

Q31. L'abscisse du graphe est $\log [\text{Cl}^-]$: ainsi, 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 :



Q32. Réaction de formation de B à partir de A :



La constante d'équilibre est notée K_{f1} et elle s'exprime sous la forme :

$$K_{f1} = \frac{[\text{RhCl}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}]C^\circ}{[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}][\text{Cl}^-]}$$

Lorsque la courbe relative à A et celle relative à B se croisent au point noté X, on a l'égalité : $[\text{RhCl}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}] = [\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]$

Ainsi :

$$\log K_{f1} = \log \left(\frac{C^\circ}{[\text{Cl}^-]_{\text{au point X}}} \right)$$

A.N : **log $K_{f1} \approx 0,31$** par lecture graphique soit **$K_{f1} \approx 2$** .

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 = concentration en trichlorure d'aluminium (III) donc $[\text{Cl}^-] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$. On reporte $\log [\text{Cl}^-] = \log (3) \approx 0,48$ sur le graphe du document 3 et on voit que le complexe prédominant est alors le **complexe B**.

Q34. La concentration C choisie doit permettre une extraction maximale de Rh : on **avoisine les 100% d'extraction** pour $C = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ qui paraît donc la concentration judicieuse

Pour les extractions liquide-liquide, une **ampoule à décantier** paraît adéquate ; 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'hydrogénocarbonate de sodium (Na^+ , HCO_3^-).