

2. X – ESPCI . Sujet PC 2005. 1^{er} problème. Partie chimie générale.**Préparation des aimants cobalt
samarium**

C. Mesnil, P. Frajman.

Question préliminaire.

14 lanthanides, correspondant au remplissage progressif du niveau 4f.

Il y a cependant des irrégularités : le lanthane a pour configuration [Xe] 6 s², 5 d¹ (et non [Xe] 6 s², 4 f¹).

Les lanthanides sont dans une même case, sinon, il faudrait allonger le tableau. On passe de la colonne 3 à la 4 en remplissant le niveau d (ici 5 d).

La similitude des propriétés des lanthanides vient de d'une même structure électronique externe.

1.1.a) Echange d'ions : M³⁺(aq) est remplacé par 3 H⁺(aq).**b)** L'élément M est sous les seules formes M³⁺(aq) et MR₃(org).

$$D_M = \frac{[\text{MR}_3(\text{org})]}{[\text{M}^{3+}(\text{aq})]} = K_{\text{ex}} \cdot \left(\frac{[\text{HR}(\text{org})]}{[\text{H}^+(\text{aq})]} \right)^3$$

Une augmentation du pH entraîne une augmentation (de D_M) du transfert de M en phase organique.**c) i)** HR doit posséder deux doublets libres en plus du doublet libre lié au départ de H⁺.**ii)** Il faut l'absence de groupes susceptibles de former avec l'eau des liaisons hydrogène, qui faciliteraient la solubilité dans l'eau. Dans ce cas, la solubilité en solvant organique est favorable.*quantité de M extraite***1.2.a)** Je note $\rho_M = \frac{\text{quantité de M}}{\text{quantité de M extraite}}$. Le facteur 100 ne fait que compliquer.En tenant compte de V_{org} = V_{aq}, à l'équilibre les concentrations sont données dans le tableau :

3 HR(org)	+ M ³⁺ (aq)	= MR ₃ (org)	+ 3 H ⁺ (aq)
≈ C _{HR}	c ₀ (1 - ρ _M)	c ₀ ·ρ _M	h

$$D_M = K_{\text{ex}} \cdot \left(\frac{[\text{HR}(\text{org})]}{[\text{H}^+(\text{aq})]} \right)^3 \approx K_{\text{ex}} \cdot \left(\frac{C_{\text{HR}}}{[\text{H}^+(\text{aq})]} \right)^3$$

$$\lg D_M = \lg K_{\text{ex}} + 3 \lg C_{\text{HR}} + 3 \text{ pH}.$$

$$K_{\text{ex}} = \frac{\rho_M}{1 - \rho_M} \cdot \left(\frac{h}{[\text{HR}]} \right)^3. \quad (h = [\text{H}^+(\text{aq})] = 10^{-\text{pH}}).$$

$$\rho_M = \frac{K_{\text{ex}} \cdot C_{\text{HR}}^3}{K_{\text{ex}} \cdot C_{\text{HR}}^3 + h^3} = \frac{1}{1 + \frac{1}{K_{\text{ex}}} \left(\frac{h}{C_{\text{HR}}} \right)^3}$$

b)

ρ _M	K _{ex}	pH
0,01	$\frac{0,01}{1 - 0,01} \cdot \left(\frac{h}{C_{\text{HR}}} \right)^3$	$\text{pH}_1 = -\frac{2}{3} - \frac{1}{3} \lg K_{\text{ex}} - \lg C_{\text{HR}}$

0,99	$\frac{0,99}{0,01} \cdot \left(\frac{h}{C_{\text{HR}}} \right)^3$	$\text{pH}_2 = - \frac{2}{3} \cdot (-2) - \frac{1}{3} \lg K_{\text{ex}} - \lg C_{\text{HR}}$
------	--	--

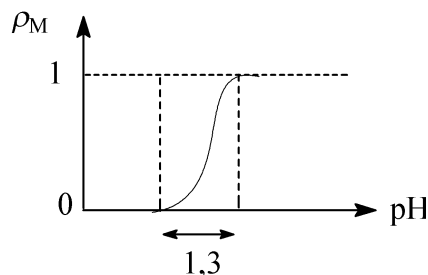
$$\text{pH}_2 - \text{pH}_1 = \frac{4}{3} = 1,3 = \Delta\text{pH}.$$

c) Demi-extraction. $\rho_M = 0,50$.

$$K_{\text{ex}} = \left(\frac{h_3}{[\text{HR}]} \right)^3 ; \quad h_3 = C_{\text{HR}} \cdot \sqrt[3]{K_{\text{ex}}} ; \quad \text{pH}_3 = -\lg C_{\text{HR}} - \frac{1}{3} \lg K_{\text{ex}}.$$

pH_3 augmente si C_{HR} diminue et si K_{ex} diminue

d) Allure :



e) pH au milieu de l'intervalle pH_3 des 2 lanthanides ; la séparation ne peut être obtenue en seul étage car ρ_M n'est ni très élevé pour l'un, ni très faible pour l'autre.

1.3.a. Désextraction. Un pH élevé ionise $\text{HR}(\text{aq})$ et extrait HR de la phase organique.

$$\text{b) } D_{\text{HR}} = \frac{[\text{HR}(\text{org})]}{[\text{R}^-(\text{aq})] + [\text{HR}(\text{aq})]} = \frac{[\text{HR}(\text{org})]}{[\text{HR}(\text{aq})] \cdot \left(1 + \frac{K_a}{h} \right)} = D_{\text{HR}}^0 \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{K_a}{h} \right)}.$$

Si le pH diminue, D_{HR} augmente.

c) Il faut un compromis : pH élevé pour que M passe en phase organique (1.b) et faible pour que HR y soit aussi au mieux.

2.1. Les deux sites susceptibles de fixer l'ion M^{3+} sont les atomes d'oxygène porteurs de doublets (délocalisés), non liés aux groupes alkyle. Cf. schémas.
Ce ligand bidentate remplit les conditions du 1.1.c).

$$\text{2.2.a) } D_M \approx K_{\text{ex}} \cdot \left(\frac{C_{\text{HR}}}{[\text{H}^+(\text{aq})]} \right)^3. \quad \frac{D_{\text{Eu}}}{D_{\text{Sm}}} = \frac{K_{\text{Eu}}}{K_{\text{Sm}}} = \frac{20}{10} = 2,0.$$

$$\text{b) } \text{pH}_{1/2} = -\lg C_{\text{HR}} - \frac{1}{3} \lg K_{\text{ex}}. \quad (1.2.b)) \quad \Delta \text{pH}_{1/2} = \frac{1}{3} \lg \frac{K_{\text{Eu}}}{K_{\text{Sm}}} = \frac{1}{3} \lg 2 = 0,10.$$

2.3. $n_0 = 10,0 \times 1,0 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mmol} = 10 \text{ } \mu\text{mol}$.
 $V_0 = 10,0 \text{ mL}$.

Concentrations à l'équilibre :

3 $\text{HR}(\text{org})$	+ $\text{M}^{3+}(\text{aq})$	= $\text{MR}_3(\text{org})$	+ 3 $\text{H}^+(\text{aq})$
$\approx C_{\text{HR}}$	$c_0(1 - \rho_M) = (n_0 - n_1) / V_0$	$c_0 \cdot \rho_M = n_1 / V_0$	h

Avec $h = C_{\text{HR}} = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, à l'équilibre : $K_{\text{ex}} = \frac{n_1}{n_0 - n_1} ; n_1 = n_0 \cdot \frac{K_{\text{ex}}}{1 + K_{\text{ex}}}$
a) et b)

	En phase organique	En phase aqueuse
Sm	$\frac{10}{n_1 / \mu\text{mol} = 10 \cdot \frac{1}{11} \approx 10 \cdot (1 - 0,1) = 9,0}$	$(n_0 - n_1) = 1,0 \text{ } \mu\text{mol}$

Eu	$n_1 / \mu\text{mol} = 10 \cdot \frac{20}{21} = 9,5$	$(n_0 - n_1) = 0,5 \mu\text{mol}$
----	--	-----------------------------------

2.4.a) et b)

Concentrations	3 HR(org)	+ M ³⁺ (aq)	= MR ₃ (org)	+ 3 H ⁺ (aq)
Apportées	C_{HR}		n_1 / V_0	
A l'équilibre	$\approx C_{HR}$	$(n_1 - n_2) / V_0$	n_2 / V_0	h

$$\text{à l'équilibre : } K_{\text{ex}} = \frac{n_2}{n_1 - n_2} ; n_1 = n_0 \cdot \frac{1 + K_{\text{ex}}}{1 + K_{\text{ex}}} = n_0 \cdot \left(\frac{1 + K_{\text{ex}}}{1 + K_{\text{ex}}} \right)^2$$

$$\text{En phase aqueuse : } (n_1 - n_2) = n_1 \cdot \frac{1}{1 + K_{\text{ex}}} = n_0 \cdot \frac{1}{(1 + K_{\text{ex}})^2}$$

	En phase aqueuse	En phase organique
Sm	$\frac{10}{(11)^2} \approx 0,83$ $(n_1 - n_2) / \mu\text{mol} = 10 \cdot \frac{1}{(11)^2} \approx 0,83$	$n_2 / \mu\text{mol} = 9,0 - 0,83 = 8,17$
Eu	$\frac{20}{(21)^2} = 0,45$ $(n_1 - n_2) / \mu\text{mol} = 10 \cdot \frac{2}{(21)^2} = 0,45$	$n_2 / \mu\text{mol} = 9,5 - 0,45 = 9,05$

c) La phase organique s'appauvrit en chacun des deux lanthanides après lavage en phase aqueuse acide, mais davantage en samarium. Le procédé suppose une cascade d'opérations d'extractions en phase organique et aqueuse (extraction « fractionnée »).

II.a) Cf. Cours.

b) Contact le long d'une diagonale de cube : $4r = a \cdot \sqrt{3}$.

c) Dessin classique, même si ce n'est plus du cours.

d) **6 sites octaédriques** par maille conventionnelle.

e) Dessin classique, même si ce n'est plus du cours.

f) **12 sites tétraédriques** par maille conventionnelle.

III.

1.a) ■ $x(\text{Sm}) = 0,750$: Sm_3Co .■ $x(\text{Sm}) = 0,105$

$$\frac{x(\text{Sm})}{x(\text{Co})} = \frac{n(\text{Sm})}{n(\text{Co})} = \frac{0,105}{0,895} = 0,117$$

$$\frac{n(\text{Co})}{n(\text{Sm})} = \frac{0,895}{0,105} = 8,52. \text{ En prenant 8,5 de façon approchée, le composé défini est : } \text{Sm}_2\text{Co}_{17}.$$

b)

Domaine	1	2	3	4
Phases	Phase liquide (Sm + Co) notée notée ✦	Co(s) + ✦	Sm ₂ Co ₁₇ (s) + ✦	2 phases solides Co(s) + Sm ₂ Co ₁₇ (s)

$$2.a) \text{ ■ Atomes Sm : } 2 \cdot \left[1 + 4 \times \frac{1}{4} \right] = 4$$

■ Atomes Co :

$$\text{Face supérieure A : } 7 \times \frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{4} = 4,5 ; \text{ plan B : } 2 + 8 \times \frac{1}{2} = 6 ; \text{ entre plans : } 2 ;$$

$$\text{Plan A de cote } c/2 : 7 + 4 \times \frac{1}{2} = 9$$

$$\text{Total : } 2 \times 4,5 + 2 \times 6 + 2 \times 2 + 9 = 34. \text{ D'où : } \text{Sm}_2\text{Co}_{17}.$$

Il y a concordance avec la détermination du III.1.a.

b) Coordinnence.

Sm : 18 Co voisins, pas forcément à même distance.

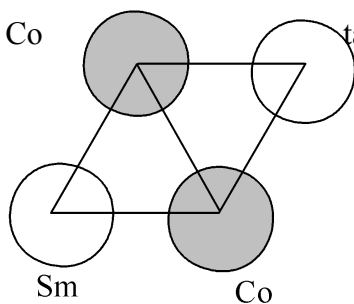
Co entre plans : 3 Sm plus proches voisins (distances différents ?), 12 Co plus proches voisins.

Rq. La coordinnence peut concerner les atomes de même nature ou non.

c) Tangence selon les arêtes : $4 r(\text{Co}) + 2 r(\text{Sm}) = a$.

Rq. « tous » les atomes sont tangents ? Qu'en est-il dans les petits parallélogrammes tels que :

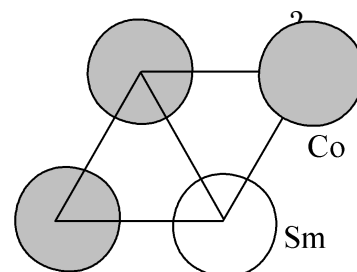
Tangence de deux Co



A priori, non !

Sm

Co

d) a et $r(\text{Co})$ étant donnés, la relation précédente donne $r(\text{Sm}) = 170 \text{ pm}$.

Difficulté normale.

II. Pourquoi ne pas préciser maille « conventionnelle » ? Du hors programme bien amené.

III. La tangence de « tous » les atomes pose question. Voir ci-dessus.

La définition de la coordinence est mise en cause : nature des atomes voisins, distances (éventuellement différentes, ce qui n'est pas évident au départ).