

Partie chimie de l'épreuve de physique-chimie Centrale PSI 2011

II Les alcalins

II.A – Propriétés des alcalins

Les alcalins, formant la première colonne de la classification périodique, doivent leur nom à leur réaction quantitative et violente sur l'eau qui conduit à la formation d'une solution basique et de dihydrogène. Le césium (Cs) et le rubidium (Rb) sont deux éléments de cette famille.

II.A.1) Citer deux autres alcalins.

II.A.2) L'hydrogène, situé dans la première colonne de la classification, n'est pas considéré comme un alcalin. Donner une propriété distinguant l'hydrogène des alcalins.

II.A.3) Donner un argument justifiant la différence entre l'enthalpie de première ionisation et l'enthalpie de deuxième ionisation des alcalins. On s'appuiera sur les valeurs données pour Cs et Rb.

II.A.4) Quel est l'ion le plus stable d'un alcalin M? Pourquoi? Quel est le type de liaison que vont former les alcalins?

II.A.5) Cet ion est stable dans l'eau. Écrire la réaction entre une mole du métal alcalin M et l'eau. Quelle est la nature de cette réaction?

II.B – Cristallographie

II.B.1) Le césium et le rubidium métalliques solides possèdent une structure cristalline cubique centrée. Quelle est la coordinence de la structure? Exprimer sa compacité C et la calculer. C est-elle maximale?

II.B.2) Exprimer le paramètre de maille a_{Cs} puis le rayon atomique r_{Cs} du césium en fonction de la masse volumique μ_{Cs} , de la masse molaire M_{Cs} et du nombre d'Avogadro N_A . Application numérique.

II.B.3) Calculer le rayon atomique du rubidium r_{Rb} . Est-ce conforme à la position relative des éléments Rb et Cs dans la classification périodique, déduite des numéros atomiques?

II.C – Extraction liquide-liquide

Un soluté S est soluble dans deux solvants, l'un organique, l'autre aqueux. On notera avec les indices org et aq les grandeurs relatives respectivement au solvant organique et au solvant aqueux. Les deux solvants ne sont pas miscibles et forment deux phases, la phase organique surnageant sur la phase aqueuse. V_{org} est le volume de la phase organique, V_{aq} celui de la phase aqueuse (figure 1).

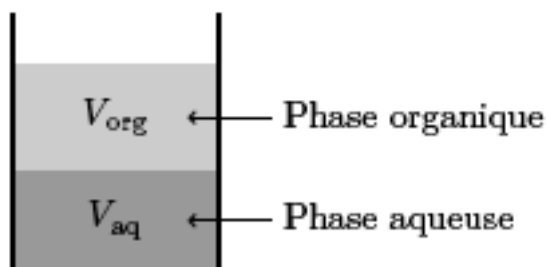


Figure 1

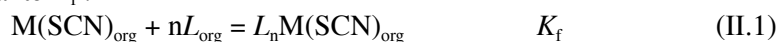
Le soluté S peut migrer entre les phases. Il s'établit alors l'équilibre $S_{\text{aq}} = S_{\text{org}}$, de constante K_{ex} , appelée constante d'extraction.

II.C.1) Soient a_s l'activité, μ_s le potentiel chimique et μ_s° le potentiel chimique standard du soluté S en solution, à une température T donnée. Donner la relation entre a_s , μ_s , μ_s° , R et T . Si le soluté S est en équilibre entre les deux phases, quelle relation existe-t-il entre les potentiels chimiques μ_{Saq} et μ_{Sorg} ? En déduire l'expression de la constante d'extraction K_{ex} en fonction de μ_{Saq}° , μ_{Sorg}° , R et T .

Dans toute la suite du problème, on fait l'hypothèse que les solutions sont suffisamment diluées pour que les activités soient identifiées aux concentrations.

II.C.2) Initialement, S est uniquement présent dans la phase aqueuse, en quantité N_0 (exprimée en mole). Quelle est la quantité maximale N du soluté S que l'on peut obtenir dans la phase organique ? On écrira N sous la forme $N = N_0/(1 + \alpha)$ et on exprimera α en fonction de K_{ex} , V_{org} et V_{aq} . A.N. Pour $K_{\text{ex}} = 1,0 \cdot 10^{-5}$, calculer numériquement le rapport des volumes $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}}$ permettant d'extraire 99% du soluté de la phase aqueuse ? Commenter.

La constante d'extraction est en général très faible pour des composés comme les thiocyanates alcalins M(SCN). Pour augmenter l'efficacité de l'extraction, on utilise les propriétés complexantes de ligands organiques, tels les calixarènes. Le solvant organique (dichloroéthane) contient en solution le ligand, neutre, noté L , susceptible de former un complexe avec le thiocyanate alcalin $\text{M(SCN)}_{\text{org}}$, selon la réaction, de constante K_f :



Le ligand L est insoluble dans la phase aqueuse.

II.C.3) Exprimer, à l'équilibre entre les deux phases, la quantité totale N' de thiocyanate alcalin extraite de la phase aqueuse, en fonction de N_0 , K_f , $[L_{\text{org}}]$, n et α . Montrer que la présence du ligand revient à remplacer la constante d'extraction K_{ex} par une nouvelle constante K'_{ex} . A.N. Pour $K_f = 10^{8,5}$, $n = 1$ et des volumes V_{aq} et V_{org} égaux, calculer numériquement la concentration du ligand $[L_{\text{org}}]$ pour extraire 99% du thiocyanate alcalin ? Commenter.

II.D – Stoechiométrie de la complexation

On se propose de déterminer expérimentalement la valeur de l'indice de complexation n pour le complexe du rubidium. Le mode opératoire est le suivant :

- On dissout une quantité fixée de thiocyanate de rubidium dans un volume V d'eau distillée. La concentration du soluté $\text{Rb(SCN)}_{\text{aq}}$ est $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- La solution précédente est mise en contact avec un volume V d'une solution organique contenant une concentration initiale $c_{\text{L}0}$ de ligand L_{org} . Les deux volumes sont identiques.
- Après agitation, on laisse décanter le mélange puis on mesure la concentration du complexe $\text{LnRb(SCN)}_{\text{org}}$ dans la solution organique.
- Le protocole est répété plusieurs fois, en conservant la concentration c_0 mais en changeant à chaque fois la concentration $c_{\text{L}0}$.

II.D.1) Montrer qu'à l'équilibre la concentration de $\text{Rb(SCN)}_{\text{org}}$ dans le solvant organique est indépendante de $c_{\text{L}0}$ si $c_{\text{L}0} \ll c_0$.

II.D.2) On note $x = [\text{LnRb(SCN)}]_{\text{org}}$. En déduire que $\log_{10}(x)$ est une fonction affine de $\log_{10}(c_{\text{L}0} - nx)$, de pente n (où $\log_{10}$ désigne le logarithme de base 10).

II.D.3) Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

$c_{\text{L}0} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$9,60 \cdot 10^{-5}$	$2,60 \cdot 10^{-4}$	$6,80 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$
$x (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$3,98 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$2,82 \cdot 10^{-4}$	$3,98 \cdot 10^{-4}$

Vérifier graphiquement que la valeur $n = 1$ est compatible avec les valeurs expérimentales. On placera les points sur un graphe où les axes seront les suivants :

- en abscisse, $\log_{10}(c_{L0} - nx)$ de -5 à -3 (3 cm par unité de $\log_{10}$) ;
- en ordonnée, $\log_{10}(x)$, de -5 à -3 (3 cm par unité de $\log_{10}$).

Dans toute la suite du problème, on prendra $n = 1$.

II.E – Extraction par membrane liquide

Dans ce processus, trois phases liquides sont présentes, une phase organique (chloroforme) séparant deux phases aqueuses I et II (figure 2). Les interfaces entre phases sont de même aire Σ .

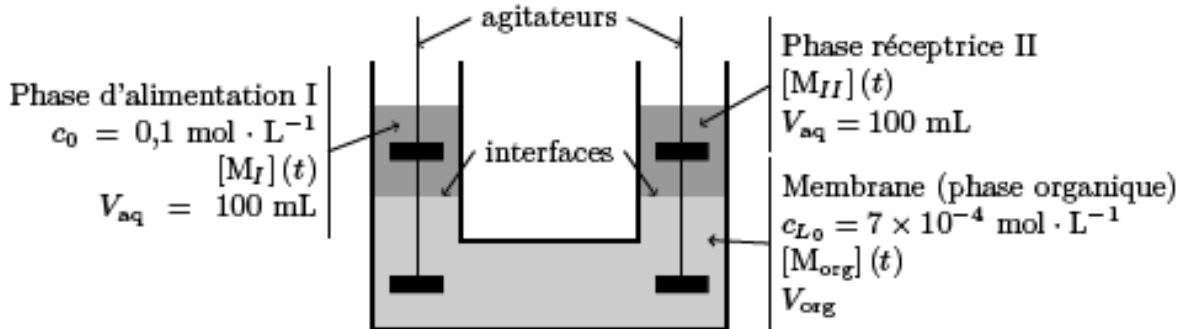


Figure 2

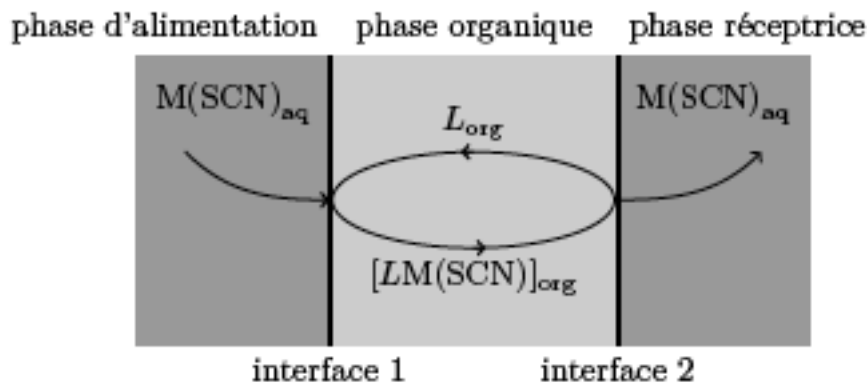


Figure 3

La phase aqueuse I est la phase d'alimentation, de volume $V_{aq} = 100$ mL. Elle contient le thiocyanate alcalin $M(SCN)_{aq}$ à la concentration initiale $c_0 = 0,1$ mol·L⁻¹. La phase aqueuse II est la phase réceptrice. Elle est constituée au départ d'eau distillée. Son volume est V_{aq} . La phase organique forme la « membrane » liquide, de volume $V_{org} = 160$ mL. Elle contient le ligand L_{org} à la concentration initiale $c_{L0} = 7 \cdot 10^{-4}$ mol·L⁻¹. Le ligand L_{org} et le complexe $LM(SCN)_{org}$ sont considérés ici insolubles dans les phases aqueuses. On négligera le thiocyanate alcalin dans la phase organique : $[M(SCN)_{org}] \sim 0$.

II.E.1) Soit c la concentration d'un soluté, $\vec{j}$ le vecteur densité de courant de particules de ce soluté et D le coefficient de diffusion du soluté. Rappeler la loi phénoménologique de Fick de la

diffusion. Quelles sont des unités S.I. possibles pour $\|\vec{j}\|$ et D ? La valeur de D dépend-elle de la nature du solvant pour un soluté donné ?

II.E.2) On suppose qu'il n'y a pas d'accumulation de matière aux interfaces. Par conservation d'une entité que l'on précisera, établir la relation entre les vecteurs $\vec{j}_{M(SCN)}$ et $\vec{j}_{LM(SCN)}$ à chacune

des interfaces (figure 4). Déduire de l'équation II.1 la relation entre $\vec{j}_{M(SCN)}$ et $\vec{j}_{LM(SCN)}$ à chaque interface.

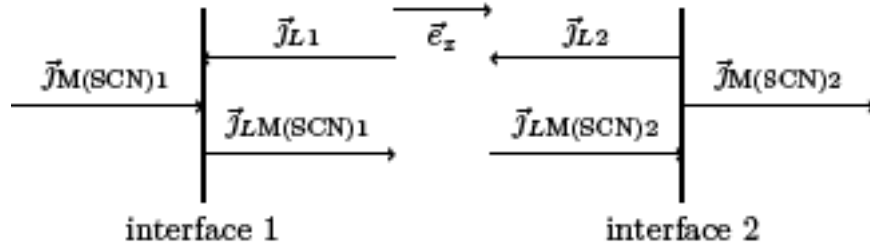


Figure 4

On note les concentrations des espèces contenant le métal alcalin $[M_I](t)$ dans la phase I, $[M_{II}](t)$ dans la phase II (le thiocyanate $M(SCN)_{aq}$) et $[M_{org}](t)$ (le complexe $LM(SCN)_{org}$), loin des interfaces. On admet que $[LM(SCN)_{org}](int_1) = c_1$ et $[LM(SCN)_{org}](int_2) = 0$, où c_1 est une constante pour une durée limitée $0 < t < T$.

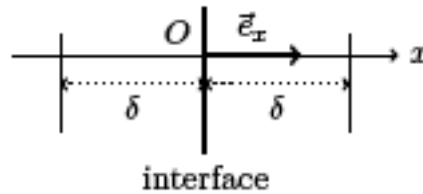


Figure 5

II.E.3) L'agitation mécanique permet d'homogénéiser les concentrations dans chacune des trois phases. En conséquence, les gradients de concentration sont localisés sur une épaisseur δ faible devant les échelles du système, de part et d'autre des interfaces (figure 5). Montrer que $\vec{j}_{LM(SCN)_I}$ peut s'y exprimer sous la forme approchée $\vec{j}_{LM(SCN)_I} = -D'(c(\delta) - c(0))\vec{e}_x$ et donner l'expression de D' en fonction de D et δ . Quel rôle physique peut-on donner au signe moins devant D' ?

II.E.4) Par souci de simplicité, D' sera pris par la suite identique dans tous les solvants. Montrer qu'alors l'évolution des concentrations forme le système suivant, pour $0 < t < T$:

$$\frac{d[M_I]}{dt} = -k(c_1 - [M_{org}]) \quad (II.2)$$

$$\frac{d[M_{org}]}{dt} = -k'(c_1 - 2[M_{org}]) \quad (II.3)$$

$$\frac{d[M_{II}]}{dt} = k[M_{org}] \quad (II.4)$$

et exprimer k et k' en fonction de D' , coefficient de diffusion du complexe, Σ , V_{org} et V_{aq} . Donner les dimensions de k et k' . Quelle est l'équation différentielle vérifiée par $[L_{org}](t)$ seule ?

II.E.5) Donner la solution de l'équation II.3 et de l'équation II.4 pour $0 < t < T$.

II.E.6) Associer, en le justifiant, les courbes (a), (b) et (c) de la figure 6 à l'espèce chimique concernée, parmi M_I , M_{II} , M_{org} ou L_{org} .

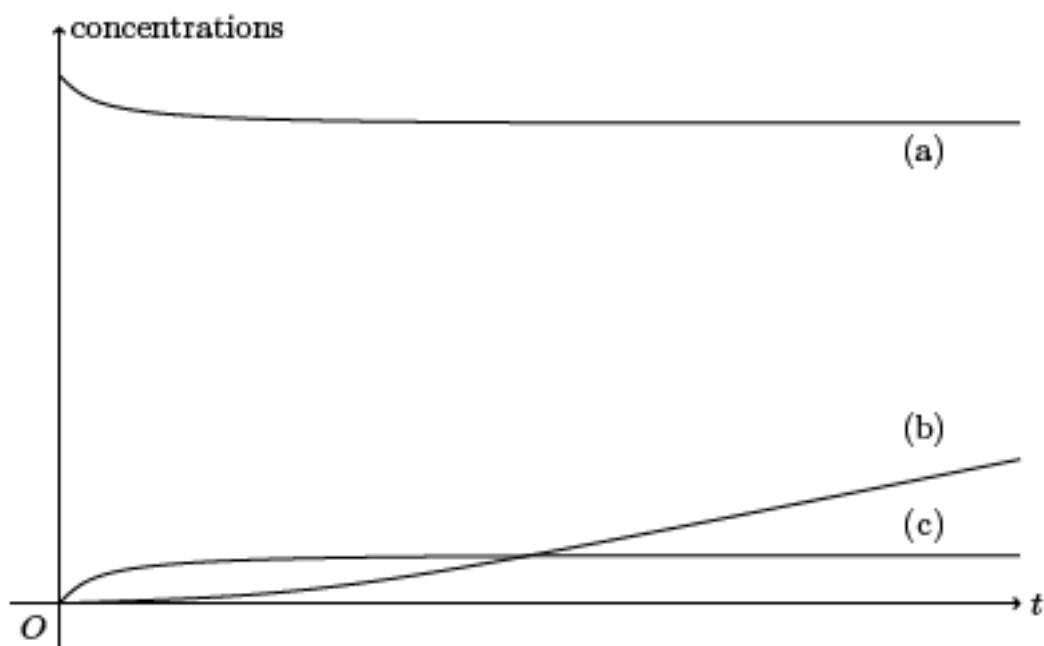


Figure 6

- II.E.7)** La vitesse de transfert v est définie par la pente de l'asymptote à t grand de la courbe (b). Déterminer numériquement les vitesses de transfert (dont on donnera l'unité) pour le rubidium et le césium :

	Rb	Cs
k (u S.I.)	$5,56 \cdot 10^{-4}$	$5,09 \cdot 10^{-4}$
c_I (mol.L $^{-1}$)	$1,03 \cdot 10^{-5}$	$2,72 \cdot 10^{-5}$

On considère une phase d'alimentation aqueuse contenant les ions rubidium et césium en concentrations égales $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- II.E.8)** Au bout d'un temps assez long ($t \gg T$) pour que l'équilibre soit atteint entre les trois phases (saturation des solutions), quelles sont les concentrations $[\text{Rb}_{II}]$ et $[\text{Cs}_{II}]$ dans la phase réceptrice ? On pourra se contenter de donner une valeur approchée, en justifiant l'approximation.
- II.E.9)** Les vitesses de transfert restent celles de la [question II.E.7](#). Si l'on veut enrichir la solution en rubidium, quel est l'ordre de grandeur de la durée durant laquelle la phase réceptrice reste en contact avec la membrane ? Comment pourrait-on procéder pour éviter la saturation ?