

Corrigé Banque PT 2007

I – Le nickel

I-1-a. Configuration électronique du nickel : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

Le nickel qui fait partie de la 4^{ème} période (n = 4) ; il présente une sous-couche 3d incomplète sous sa forme atomique, c'est donc un **élément de transition**.

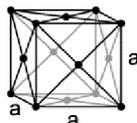
vocabulaire tiré des polymères

I-1-b. M est la **moyenne en nombre des masses molaires** des différents isotopes.

Posons $M = 0,68.M_{58} + x.M_{60} + y.M_{62}$ avec $0,68 + x + y = 1$.

On résout et on trouve $x = 0,29$ et $y = 0,03$.

Il y a donc **29 % de ⁶⁰Ni et 3 % de ⁶²Ni**.



I-2-a. Maille conventionnelle :

La coordinance d'un atome de nickel dans une telle structure est de **12**, l'**empilement est compact**.

I-2-b. Les atomes de nickel sont tangents entre eux le long d'une diagonale de la face de la maille,

soit $a\sqrt{2} = 4R$, d'où $R = \frac{a}{2\sqrt{2}}$.

A.N. : **R = 124 pm**

I-2-c. La population est donnée par $Z = 6/2 + 8/8 = 4$.

Z = 4 atomes / maille.

Le volume de la maille est $V = a^3$.

Masse volumique : $\rho = \frac{4M(Ni)}{N_a a^3}$.

$\rho = 8,94 \text{ kg.m}^{-3}$

La densité du nickel est donc **d = 8,94** (rappel : $d = \rho / \rho_{\text{eau liq}}$). **à 4 °C soit 1 g/mL pour l'eau**

I-2-d. Un site cristallographique est une portion de l'espace non occupée d'un réseau-hôte dont la taille est assimilée au rayon R de la plus grande sphère incluse dans la site.

Les sites interstitiels octaédriques (resp. tétraédriques) coïncident avec le centre d'un octaèdre (resp. tétraèdre) régulier ou non, ayant pour sommets les centres des premiers voisins du réseau cristallin.

Dans un réseau c.f.c., les sites octaédriques (\square) sont situés au centre de la maille c.f.c. et au milieu de chacune des 12 arêtes. Ils sont donc au nombre de $N_{\square} = 1 + 12/4 = 4$.

Dans un réseau c.f.c., les sites tétraédriques (Δ) sont situés aux centres des 8 petits cubes d'arête a/2, inclus dans la maille c.f.c.. Ils sont au nombre de $N_{\Delta} = 8$.

On a donc bien $N_{\Delta} = 2 N_{\square}$.

Remarque : les sites tétraédriques sont **deux fois plus petits que les sites octaédriques** (environ 0,20R contre 0,41.R).

**famille de métaux carbonyle
Complexes avec ligands CO neutres**

II – Décomposition thermique du nickel carbonyle

II-1. Calcul des grandeurs standard de réaction pour (2)

Pour la réaction (2), la constante d'équilibre s'écrit :

$$K_2^o = \left(\frac{P_2}{P^o} \right)_{eq} \Leftrightarrow RT \cdot \ln(K_2^o) = RT \cdot \ln \frac{P_2}{P^o} = -\Delta_r G_2^o = -\Delta_r H_2^o + T \cdot \Delta_r S_2^o = 11,0537 \cdot RT - 3493 \cdot R$$

Dans l'approximation d'Ellingham, on peut identifier terme à terme donc :

$$\Delta_r H_2^o = 29,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } \Delta_r S_2^o = 91,9 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Calcul de T_{eb} : par définition, $P_2 = 1 \text{ bar}$, donc on cherche en réalité la température d'inversion.

$$T_{\text{eb}} = 316 \text{ K}$$

II-2-a. Calcul des grandeurs standard de réaction pour (1)

Loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \sum_i \Delta_f H^\circ(i) \times \nu_i$ A.N. : $\Delta_r H^\circ_1 = 158 \text{ kJ.mol}^{-1}$

De même : $\Delta_r S^\circ = \sum_i S^\circ(i) \nu_i$ A.N. : $\Delta_r S^\circ_1 = 413 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

La réaction est endothermique et augmente le désordre.

On en déduit que $\Delta_r G^\circ_1(T) = \Delta_r H^\circ_1(T) - T.\Delta_r S^\circ_1(T) = \Delta_r H^\circ_1 - T.\Delta_r S^\circ_1$ dans l'approximation d'Ellingham.

expression semi-numérique UNITE

A.N. $\Delta_r G^\circ_1(T) = 158.10^3 - 413.T$ en kJ.mol^{-1} avec T en K

II-2-b. Coefficient de dissociation du nickelcarbonyle

Le tableau d'avancement de la réaction (1) donne :

| | | | | | | |
|-------------------|--------------------------------|---|-----------------|---|-------------------------------|------------------------|
| | Ni(CO) ₄ (gaz) | = | Ni(s) | + | 4 CO(gaz) | total n _{gaz} |
| E.I. | n ₀ | | 0 | | 0 | n ₀ |
| E.F. = EQ | n ₀ (1 - α) | | αn ₀ | | 4αn ₀ | n ₀ (1+3α) |
| P _{1 eq} | $\frac{1-\alpha}{1+3\alpha} P$ | | - | | $\frac{4\alpha}{1+3\alpha} P$ | P |

A l'équilibre : $K_1^\circ = \frac{(4\alpha)^4}{(1-\alpha).(1+3\alpha)^3} \cdot \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^3$ (l'activité du nickel solide est égale à 1).

K₁^o ne dépend que de T donc on voit que α dépend de T et P.

Ce résultat pouvait se déduire d'un calcul de variance.

← autre façon de faire

X = 4 variables intensives pour décrire le système à l'équilibre (T, P, P₁, P₂)

Y = 2 relations entre ces variables (P = P₁ + P₂ et K^o(T) = f(P))

V = X - Y donc V = 2.

La donnée de deux paramètres intensifs, par exemple T et P, suffit pour calculer tous les autres donc P₁ et P₂ et en déduire la valeur de α.

II-2-c. Applications numériques

A l'équilibre : $\Delta_r G_1^\circ(T) = -RT.\ln(K_1^\circ) = \Delta_r H_1^\circ - T.\Delta_r S_1^\circ = 158.10^3 - 413.T \Leftrightarrow$

$$T = \frac{158.10^3}{413 - R.\ln(K_1^\circ)}$$

Si P = 1 bar et α = 0,05, on a : **K₁^o = 1,11.10⁻³** et **T = 336 K**

Si P = 1 bar et α = 0,95, on a : **K₁^o = 73,1** et **T = 419 K.**

Pour effectuer la décomposition du nickel carbonyle avec un bon rendement (α ≥ 0,95), **il faut se placer à une température supérieure à 419 K si P = P^o = 1 bar.**

On a vu que **Δ_rH^o₁ > 0 donc la réaction est endothermique.**

Or d'après la **relation de Van't Hoff**, **dLnK^o₁/dT > 0** donc une augmentation de température à pression constante fait augmenter K^o₁ donc α et favorise la réaction (1).

Démonstration avec l'affinité chimique :

À partir d'un état d'équilibre initial à T₁, élevons rapidement T de T₁ à T₂

avant perturbation, $A_{av} = 0 = A^\circ(T_1) - RT_1.\ln Q_{av}$ $Q_{av} = K^\circ_1(T_1)$
 après perturbation, $A_{ap} = A^\circ(T_2) - RT_2.\ln Q_{av} = RT_2.\ln[K^\circ_1(T_2)/Q_{av}]$

Q est constant car perturbation rapide

définition

1er ordre

$$A_{ap} = RT_2 \cdot \ln[K^{\circ}_1(T_2)/K^{\circ}_1(T_1)]$$

Comme K°_1 est une fonction croissante de T, on en déduit que si $T_2 > T_1$ alors $A_{ap} > 0$.

La réaction est favorisée à T élevée.

II-3-a. Définition de la vitesse : la réaction étant du 1^{er} ordre on a donc $v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]$ (eq1).

II-3-b. Étude de la pression : si A est un gaz parfait, sa pression et sa concentration sont deux grandeurs proportionnelles selon $P_A = [A] \cdot RT$.

L'équation différentielle (eq1) précédente devient $\cancel{v} = -\frac{dP_A}{dt} = k \cdot P_A$ (eq2). pas le même vitesse

II-3-c. On résout (eq2) : $P_A = P_0 \exp(-kt)$.

En reprenant le tableau d'avancement établi en II-2-b. et d'après la loi des G.P., on a :

$$\begin{cases} P_0 \cdot V = n_0 \cdot RT \\ P_A \cdot V = n_0 \cdot (1 - \alpha) \cdot RT \\ P \cdot V = n_0 \cdot (1 + 3\alpha) \cdot RT \end{cases} \text{ d'où } \begin{cases} \frac{P_A}{P_0} = 1 - \alpha \Leftrightarrow \alpha = 1 - \frac{P_A}{P_0} \\ \frac{P}{P_0} = 1 + 3\alpha = 4 - \frac{3P_A}{P_0} \end{cases}$$

On en déduit que : $P = 4P_0 - 3P_A = P_0 \cdot (4 - 3\exp(-kt))$ (eq3)

II-3-d. • Pour $t_1 = 8$ min, on a $P_1 = 2,5 \cdot P_0$ et $P_A = (4 \cdot P_0 - P)/3 = 0,5 \cdot P_0$ donc $\alpha = 0,50$.
 t_1 est donc le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

• Pour une réaction d'ordre 1 : **$k = \ln 2 / t_{1/2} = 8,7 \text{ min}^{-1}$**

• A la fin de la réaction, d'après (eq3) : **$P_{\infty} = 4 \cdot P_0$**

En supposant la décomposition de $\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{gaz})$ totale, on pouvait prédire, étant donné la stoechiométrie de la réaction (4 CO(gaz) formé pour un $\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{gaz})$ décomposé) que **$P_{\infty} = 4 \cdot P_0$** .

III – Étude conductimétrique du dosage acido-basique d'un mélange d'hydroxyde de sodium et de sulfate de nickel en solution aqueuse par l'acide éthanoïque

burette

III-1. On observe qu'initialement G décroît.

Supposons les ions HO^- en excès avant toute addition d'acide acétique. Lorsqu'on ajoute l'acide acétique, il se produit $\text{AcOH} + \text{HO}^- = \text{AcO}^- + \text{H}_2\text{O}$, réaction qui forme des ions acétate au détriment des ions hydroxyde. Comme $\lambda^{\circ}(\text{AcO}^-) < \lambda^{\circ}(\text{HO}^-)$, des ions très conducteurs sont remplacés par des ions qui le sont moins : σ et donc G diminuent et ceci jusqu'à V_{e1} . Ceci est bien conforme à l'observation.

Par la suite, l'ajout de AcOH va acidifier le milieu donc le précipité d'hydroxyde de nickel se dissout selon : $2 \text{AcOH} + \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{sol}) = 2 \text{AcO}^- + \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$.

La réaction crée des ions AcO^- et Ni^{2+} donc σ et donc G augmentent et ceci jusqu'à V_{e2} .

Par la suite, il y a ajout d'une espèce neutre dans le mélange, la dilution étant négligeable ainsi que la dissociation de AcOH (acide faible), σ et G sont constantes.

proportionnel à

III-2-a. Pour $0 < V < V_{e1}$: $\text{AcOH} + \text{HO}^- = \text{AcO}^- + \text{H}_2\text{O}$ RD1

Chaque ion HO^- est remplacé par un ion AcO^- or $\lambda^\circ(\text{AcO}^-) < \lambda^\circ(\text{HO}^-)$ donc G diminue.

$p \propto \lambda^\circ(\text{AcO}^-) - \lambda^\circ(\text{HO}^-)$

III-2-b. Pour $V_{e1} < V < V_{e2}$ $2 \text{AcOH} + \text{Ni(OH)}_2(\text{sol}) = 2 \text{AcO}^- + \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ RD2

Au cours de cette partie du titrage, on fait apparaître des ions donc G qui augmente.

$p \propto 2 \cdot \lambda^\circ(\text{AcO}^-) + 2 \cdot \lambda^\circ(\text{Ni}^{2+})$

Pour $V > V_{e2}$: on ajoute AcOH dans le milieu ; c'est un acide faible dont on peut négliger la dissociation. De ce fait, cette espèce neutre ne participe pas à la conductance de la solution et l'effet de dilution étant faible, G reste constant.

III-3. Dans le milieu réactionnel, avant titrage, il y a eu la réaction suivante :

| | | | | | |
|------|------------------|---|-----------------------|---|-------------------------------|
| | Ni^{2+} | + | 2HO^- | = | $\text{Ni(OH)}_2(\text{sol})$ |
| E.I. | $c_2 V_2$ | | $c_1 V_1$ | | 0 |
| E.F. | ϵ | | $c_1 V_1 - 2 c_2 V_2$ | | $c_2 V_2$ |

A la première équivalence, on a dosé l'excès de soude :

$c V_{e1} = c_1 V_1 - 2 c_2 V_2$

A la seconde équivalence :

$c(V_{e2} - V_{e1}) = 2 c_2 V_2$

volume utile

On a donc deux équations à deux inconnues :

soit en additionnant les deux équations : $c V_{e2} = c_1 V_1$

donc $c_1 = c V_{e2} / V_1 = 0,70 \text{ mol.L}^{-1}$

et

$c_2 = c(V_{e2} - V_{e1}) / 2 V_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

III-4. Au cours de RD2

| | | | | | | | | | |
|------|-----------------|---|-------------------------------|---|-------------------|---|-----------------------|---|------------------------|
| | 2AcOH | + | $\text{Ni(OH)}_2(\text{sol})$ | = | Ni^{2+} | + | 2AcO^- | + | $2 \text{H}_2\text{O}$ |
| E.I. | $c(V - V_{e1})$ | | $c_2 V_2$ | | 0 | | $c_1 V_1 - 2 c_2 V_2$ | | |
| E.F. | ϵ | | $c_2 V_2 - c(V - V_{e1})/2$ | | $c(V - V_{e1})/2$ | | $c V$ | | |

issus de RD1

Ainsi, pour $V = 12,0 \text{ mL}$, $[\text{Ni}^{2+}] = \frac{c(V - V_{e1})}{2 \cdot (V_0 + V)}$

A.N. : $[\text{Ni}^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

dilution non négligée

Pour ce volume versé, il reste du précipité en solution, on a donc :

$K_s = [\text{Ni}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = \frac{c(V - V_{e1})}{2 \cdot (V_0 + V)} \cdot 10^{(pH - 14) \cdot 2}$

A.N. : $K_s = 10^{-14}$

Le précipité d'hydroxyde de nickel est relativement stable. La réaction initiale de précipitation est donc quantitative d'autant plus que la soude est en excès.

III-5. Pour $V > V_{e2}$, $n(\text{AcO}^-) = c_1 V_1$ et $n(\text{AcOH}) = cV - c_1 V_1$.

Or $\text{pH} = \text{pK}_a + \log([\text{AcO}^-]/[\text{AcOH}])$ donc $\text{pK}_a = \text{pH} + \log[(cV - c_1 V_1) / c_1 V_1]$

détail

$n(\text{AcO}^-) = c V_{eq2}$

$= c V_{eq1} + 2 c_2 V_2 = c_1 V_1$

A.N. : $\text{pK}_a = 4,7$

III-6. Constante d'équilibre de RD1 : $K_{RD1} = K_a / K_e = 10^{9,3}$.

Constante d'équilibre de RD2 : $K_{RD2} = K_s \cdot K_a^2 = 10^{4,6}$.

On constate que $K_{RD1} \gg \sqrt{K_{RD2}}$ donc les deux réactions sont successives. Cependant la seconde réaction n'est pas suffisamment quantitative pour fournir V_{e2} avec suffisamment de précision si on utilise la pH-métrie (saut de pH très petit). La conductimétrie est donc plus adaptée.