

# Un sujet de concours de 2h

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

L'usage de la calculatrice est autorisé AVERTISSEMENT

Toutes les données numériques nécessaires à la résolution du problème sont regroupées en fin de ce sujet de chimie.

Barème du sujet de chimie : partie I (27%) ; partie II (46%) ; partie III (27%).

## I - Le nickel

### I-1. L'élément nickel

I-1-a. Donner la configuration électronique, à l'état fondamental, de l'élément nickel. Le nickel est un élément de transition. Justifier cette affirmation.

I-1-b. La masse molaire atomique du nickel figurant dans la littérature est :  $M = 58,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En admettant qu'à l'état naturel le nickel est un mélange de trois isotopes :  $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{60}\text{Ni}$  et  $^{62}\text{Ni}$ , dont 68% (pourcentage molaire) de  $^{58}\text{Ni}$ , calculer approximativement les pourcentages molaires des deux autres isotopes.

### I-2. Le corps pur simple nickel

Le nickel impur a une structure hexagonale ; **une fois purifié**, le nickel possède une **structure cubique à faces centrées**. Dans la suite de cette étude, on ne s'intéresse qu'à cette structure cubique à faces centrées.

I-2-a. Représenter une maille conventionnelle du nickel pur. Quelle est la coordinence d'un atome dans cette structure ?

I-2-b. Le paramètre de la maille est  $a = 352 \text{ pm}$ . En déduire le rayon atomique du nickel.

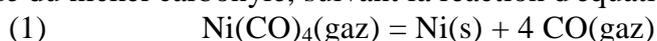
I-2-c. Calculer la masse volumique  $\rho$  puis la densité  $d$  du nickel.

I-2-d. Qu'appelle-t-on site octaédrique, site tétraédrique ?

Vérifier que dans la structure cubique à faces centrées, le nombre de sites octaédriques est la moitié du nombre de sites tétraédriques.

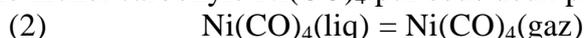
## II- Décomposition thermique du nickel carbonyle

En aéronautique, on envisage de fabriquer les ailes d'avion en matériau composite. Pour éviter toute détérioration à la traversée des zones très orageuses, il est nécessaire que celui-ci soit un conducteur électrique. Un des procédés à l'étude consiste à réaliser un dépôt de nickel par décomposition thermique du nickel carbonyle, suivant la réaction d'équation :



### II-1. Préliminaire

On considère tout d'abord le nickel carbonyle  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  pur sous deux phases en équilibre suivant :



La pression de vapeur saturante  $P_2$  du liquide, entre  $-35^\circ\text{C}$  et  $45^\circ\text{C}$ , suit la loi ci-dessous :

$$\ln \frac{P_2}{p^\circ} = 11,0537 - \frac{3493}{T} \quad \text{où } T \text{ est la température en kelvin.}$$

Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de vaporisation du nickel carbonyle (supposées indépendantes de la température), puis sa température standard d'ébullition (sous  $P = 1$  bar, donc).

Dans toute la suite, on suppose  $T$  supérieure à cette température standard d'ébullition.

## **II-2. Étude thermodynamique de la réaction (1)**

II-2-a. À l'aide des données numériques fournies, calculer l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ_1$  et l'entropie standard  $\Delta_r S^\circ_1$  de la réaction (1) à 298 K.

En déduire, dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, l'expression numérique de l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ_1(T)$ , exprimée en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , à la température  $T$ , exprimée en kelvin.

II-2-b. On appelle  $\alpha$  le coefficient de dissociation du nickel carbonyle gazeux à l'équilibre ;  $\alpha$  est aussi le taux d'avancement de la réaction (1) de décomposition thermique de  $\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{gaz})$  à l'équilibre si, dans l'état initial, on part uniquement de  $\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{gaz})$ . Montrer que  $\alpha$  dépend de la pression totale  $P$  à l'équilibre et de la température  $T$  à laquelle on travaille ; expliciter la relation entre  $\alpha$ ,  $P$  et la constante d'équilibre  $K_1^\circ$  de la réaction (1).

II-2-c. À quelle température  $T_1$ ,  $\alpha = 5\%$  de  $\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{gaz})$  sont-ils décomposés sous la pression totale constante  $P = 1$  bar ? À quelle température  $T_2$ ,  $\alpha = 95\%$  de  $\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{gaz})$  sont-ils décomposés sous la pression totale constante  $P = 1$  bar ?

En déduire le domaine de température dans lequel doit s'effectuer la décomposition du nickel carbonyle sous  $P = 1$  bar.

Aurait-on pu prévoir le sens du déplacement de l'équilibre (1), lors d'une augmentation isobare de la température ? Justifier.

## **II-3. Étude cinétique de la réaction (1)**

La dissociation de  $\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{gaz})$  (symbolisé, dans la suite, par la notation A) obéit à une cinétique du 1<sup>er</sup> ordre avec une constante de vitesse  $k$ .

Dans un réacteur de volume donné, maintenu à température constante (et suffisante, pour qu'il soit licite de négliger la réaction inverse) sont introduits  $n_0$  mol de A sous la pression initiale  $P_0$ . Au temps  $t_1 = 8$  min, la pression totale est  $P_1 = 2,5 P_0$ .

II-3-a. Rappeler l'expression de la vitesse de réaction en fonction de la concentration molaire de A, notée  $[A]$  et de  $k$ .

II-3-b.  $P_A$  étant la pression partielle de A à l'instant  $t$ , établir la relation :  $\frac{d}{dt} P_A = -k P_A$ .

II-3-c. Par intégration de l'équation différentielle précédente, établir les expressions, en fonction du temps, de  $P_A$  puis de la pression totale  $P$ .

II-3-d. Que représente le temps  $t_1 = 8$  min ?

Quelle est la valeur numérique de la constante de vitesse  $k$  ?

Quelle est la valeur de  $P_\infty$  (pression totale correspondant à une dissociation totale) ? Cette valeur ne pouvait-elle pas être atteinte directement ?

### III - Étude conductimétrique du dosage acido-basique d'un mélange d'hydroxyde de sodium et de sulfate de nickel en solution aqueuse par de l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

#### Processus opératoire

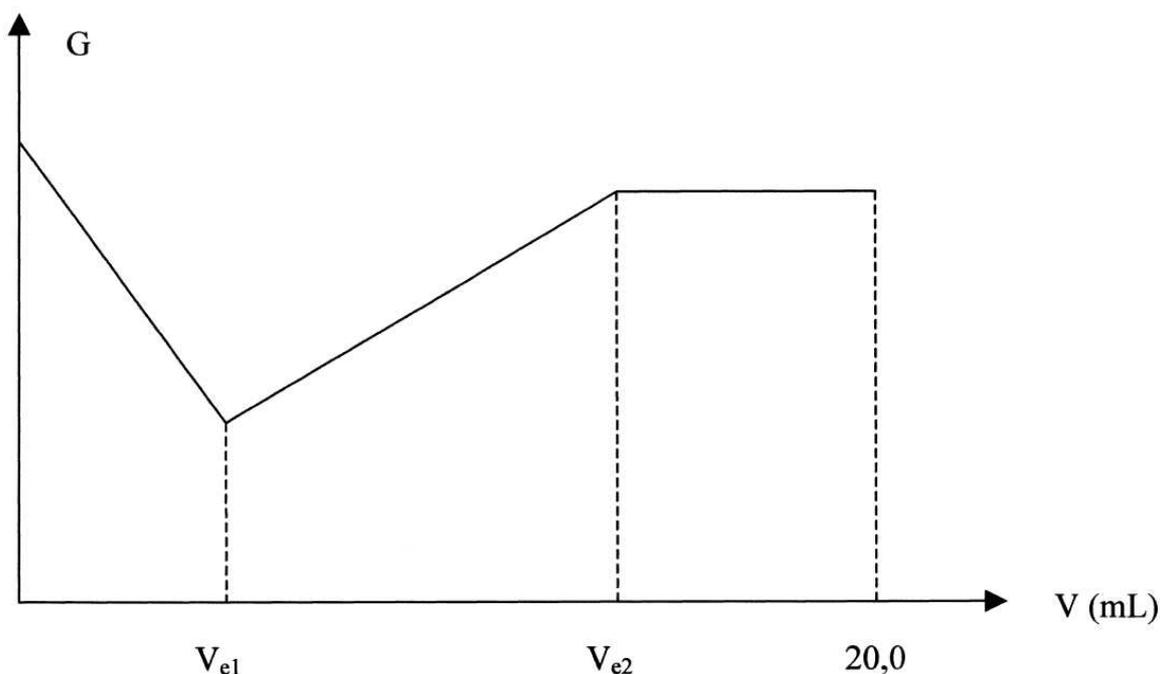
Prélever  $V_1 = 10,0$  mL de la solution de soude ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{HO}^-$ ) à doser (concentration molaire  $c_1$ ).

Ajouter  $V_2 = 20,0$  mL de la solution de sulfate de nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) à doser (concentration molaire  $c_2$ ). Ajouter enfin 50 mL d'eau déminéralisée. Après agitation, on obtient ainsi le mélange M (volume  $V_0$ ).

Tremper la cellule conductimétrique dans le mélange M et ajouter progressivement la solution titrante d'acide éthanoïque, symbolisé par AcOH (volume  $V$ , concentration  $c = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ ) par fraction de 0,5 mL, en relevant la conductance  $G$  jusqu'à  $V = 20$  mL.

#### Résultats

L'allure de la courbe de la conductance  $G$  en fonction du volume  $V$  d'acide éthanoïque versé, est donnée ci-dessous. On y repère 2 volumes équivalents  $V_{e1} = 6,0$  mL et  $V_{e2} = 14,0$  mL.



#### Observations expérimentales

On observe que le mélange M à doser renferme un précipité vert pâle d'hydroxyde de nickel  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (espèce très peu soluble dans les conditions initiales du dosage). Celui-ci se dissout progressivement lors de l'addition de l'acide éthanoïque. Pour la valeur  $V_{e2}$  du volume versé, le mélange est limpide.

Dans toute la suite, on suppose que les ions en solution  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sont indifférents sur le plan acido-basique.

#### Questionnaire

III-1. Justifier que la simple observation de la courbe conductimétrique permet d'affirmer (connaissant les valeurs des conductivités équivalentes limites, données en fin de cet énoncé) que le mélange M contient, initialement, un excès de soude.

III-2-a. Écrire l'équation de titrage pour  $0 < V < V_{e1}$ .

Justifier qualitativement mais précisément le signe de la pente de la « droite » correspondante (l'effet de dilution étant faible).

III-2-b. Écrire l'équation de la réaction de titrage pour  $V_{e1} < V < V_{e2}$ .

Justifier comme précédemment le signe de la pente de la « droite » correspondante, puis la pente du tracé pour  $V > V_{e2}$ .

III-3. Les deux réactions de titrage étant supposées quantitatives, établir les expressions littérales de  $c_1$  et  $c_2$ , en fonction de  $c$ ,  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_{e1}$  et  $V_{e2}$ . Calculer numériquement  $c_1$  et  $c_2$ .

III-4. Calculer la concentration molaire en ion nickel  $Ni^{2+}$  lorsque  $V = 12,0$  mL. L'étude pH-métrique montre qu'en ce point le pH est égal à 7,90. En déduire le produit de solubilité  $K_S$  de  $Ni(OH)_2$ . Commenter le résultat.

III-5. Lorsque  $V = 20$  mL, on mesure  $pH = 5,10$ . En déduire le  $pK_a$  du couple  $AcOH/AcO^-$ .

III-6. Déduire des résultats précédents les valeurs numériques des constantes d'équilibre des deux réactions de titrage. Conclure.

**Toutes les données numériques sont fournies à la page suivante.**

### DONNÉES NUMÉRIQUES

Numéro atomique du nickel :

$$Z = 28$$

Constante d'Avogadro :

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Masse volumique de l'eau liquide:

$$\rho_{\text{eau}} = 1,00 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Tous les gaz sont supposés parfaits

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Pression standard

$$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

On supposera les entropies standard de réaction et les enthalpies standard de réaction constantes dans le domaine de température considéré.

Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard  $S^\circ$  à 298 K :

	<b>Ni(CO)<sub>4</sub>(gaz)</b>	<b>Ni(s)</b>	<b>CO (gaz)</b>
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	- 602	0	- 111
$S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	409	30	198

Conductivités ioniques limites ramenées à une mole de charge :  $\lambda^\circ$  (en S.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>)

$Na^+$ : 50       $1/2 Ni^{2+}$ : 44       $HO^-$ : 198       $1/2 SO_4^{2-}$ : 80       $CH_3COO^-$ : 40