Corrigé n°14

CCP PSI 2007
épreuve « physique 2 »
PROBLÈME DE CHIMIE

Correcteur : Stéphane Cortot, PCSI Janson de Sailly, Paris, steph.cortot@yahoo.fr

Remarques :
Problème sans grand intérêt, se rapprochant plus d'une interrogation de cours ou d'exercices d'application immédiate que d'un problème de concours.

Ce sujet se borne à filtrer les étudiants de PSI qui n'ont absolument pas travaillé la chimie (il est vrai que cela existe ...). Dommage quand on se rappelle le sujet de l'an dernier, qui comportait quelques questions pertinentes.

Quelques commentaires sur les différentes parties :

I. *Cette partie est une interrogation de cours de sup. sur les piles.*

Et les notations sont casse-pieds : tous les potentiels standard sont notés « e^0 *», ainsi que le potentiel de l'électrode de référence… qui n'est pourtant pas standard !.. On est obligé de revenir aux notations traditionnelles si on veut y comprendre quelque chose (* $E^0_{\text{Ox/Red}}$ *pour les potentiels standard des couples et* $E_{réf}$ *pour le potentiel de l'électrode de référence).*

I.1. *Il semble qu'il faille assimiler activité et concentration alors que la concentration est de* $1{,}00\ \text{mol.L}^{-1}$ *(utilité de tous ces chiffres significatifs ?). On appréciera que l'énoncé parle de « telles solutions peu concentrées » !*

III. III.1 à 3. *Était-il vraiment nécessaire d'être pris par la main à ce point !? La question 3 n'était-elle pas suffisante ?*

III.4. *J'ai du mal à voir l'intérêt de cette question…*

III.7. *L'expression de l'énoncé est extrêmement ambiguë : une « formule de Lewis sans séparation des charges et une avec séparation totale des charges » fait immédiatement penser à la mésomérie. Mais je pense que l'énoncé attend plutôt que l'on écrive le zwittérion, très majoritaire en solution aqueuse (d'ailleurs, dans ce cas, il y a trois formes mésomères).*

Un élève d'option PSI n'est pas censé savoir qu'un groupe sulfonique est plus acide qu'un ammonium, n'a pas étudié les acides aminés ni les zwittérions… Il aurait fallu l'aider en fournissant des $\text{p}K_a$ *, au lieu de l'induire en erreur avec une formulation douteuse.*

IV.4. *On appréciera la formulation de l'énoncé : « La solution aqueuse d'hydrazine est une base* $N_2H_5^{+}{}_{(aq)} + OH^{-}{}_{(aq)}$ *» !*
*De plus, quel est l'intérêt de cette question ? La « chimie de l'azote » n'est pas au programme de PSI et ceux qui se rappelleraient le nom « ammonium » auraient logiquement tendance à répondre « hydraz**o**nium » !*

V. *Le titre pourrait laisser penser qu'enfin vont arriver des questions intéressantes. On est vite déçu par la vacuité de cette partie…*

LES DIVERS PROCÉDÉS DE NICKELAGE

I. La pile fer-nickel

I.1. Si l'électrode de droite est l'électrode de référence, la force électromotrice de la pile est :

$$E_{pile} = E_{réf} - E_{Ni^{2+}/Ni} = E_{réf} - \left(E^{0}{}_{Ni^{2+}/Ni} + \frac{0,06}{2} \log a_{Ni^{2+}} \right)$$

Si on assimile activité et concentration malgré la valeur élevée de cette dernière, on prend $a_{Ni^{2+}} = 1$ pour trouver :

$$E_{pile} \approx +0,89 \text{ V}$$

I.2. Lorsque la pile ne débite pas, on applique à nouveau la formule de Nernst ; l'assimilation de l'activité et de la concentration est ici acceptable.

$$E_{Ni^{2+}/Ni} = E^{0}{}_{Ni^{2+}/Ni} + \frac{0,06}{2} \log 0,01 \Rightarrow \; E_{Ni^{2+}/Ni} = -0,29 \text{ V}$$

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E^{0}{}_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0,06}{2} \log 0,01 \Rightarrow \; E_{Fe^{2+}/Fe} = -0,50 \text{ V}$$

On trouve donc : $E_{Ni^{2+}/Ni} > E_{Fe^{2+}/Fe}$.

On en déduit que l'électrode de fer est le pôle négatif de la pile ; les électrons y apparaissent dans le circuit extérieur lorsque la pile débite ; le fer est alors oxydé selon :

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$

Les électrons circulent dans le circuit extérieur jusqu'à l'électrode de nickel, pôle + de la pile, où les ions Ni^{2+} sont réduits :

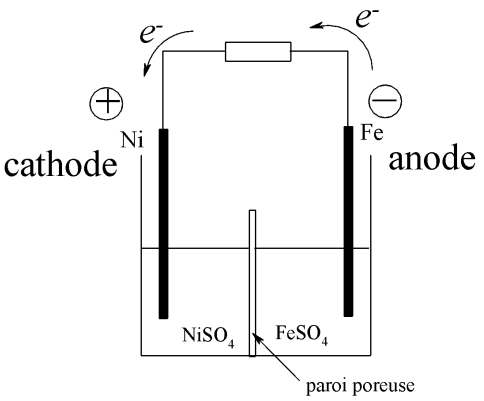
$$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni$$

I.3. À intensité nulle, on utilise les potentiels de Nernst calculés à la question précédente…

$$E_{pile} = E_{Fe^{2+}/Fe} - E_{Ni^{2+}/Ni} = -0,50 - (-0,29) \Rightarrow \; E_{pile} = -0,21 \text{ V}$$

La f.é.m. est algébrique, avec la convention classique $E_{pile} = E_{droite} - E_{gauche}$.

I.4. On a déjà établi les polarités à la question **I.2.**
La **cathode** est le siège de la réduction : électrode de nickel
L'**anode** est le siège de l'oxydation : électrode de fer



I.5. Réaction de fonctionnement dans le sens conventionnel (*oxydant de droite écrit à gauche dans l'équation*) :

$$\boxed{Fe^{2+}_{(aq)} + Ni_{(s)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Fe_{(s)} + Ni^{2+}_{(aq)}}$$

Affinité chimique :

$A = +zFE_{pile}$, avec $z = 2$ électrons échangés et $F = qN$ le nombre de Faraday, soit :

$A = 2qNE_{pile}$ (*la charge élémentaire est notée* q *dans l'énoncé…*) :

$$A = -40 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$A < 0$ donc la réaction évolue spontanément dans le sens (2), oxydation du fer et réduction de Ni^{2+}, ce qui confirme ce qu'on a dit à la question **I.2.**

I.6. Oxydation des ions Fe^{2+} par le dioxygène dissous :

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

$$\boxed{O_2 + 4Fe^{2+} + 4H^+ \rightleftharpoons 4Fe^{3+} + 2H_2O}$$

II. Le nickelage par déplacement chimique

II.1. $E^0_{Fe^{2+}/Fe} < E^0_{Ni^{2+}/Ni}$: le nickel est donc moins réducteur que le fer, il ne peut donc réduire Fe^{2+}, ou de manière imperceptible (le sens favorable est le sens (2) dans l'équation de la question **I.5.**).

II.2. Le dépôt de nickel est étanche et passive le fer.

III. Le nickelage par électro-dépôt

III.1. L'intensité étant de $I = 2{,}4$ A et la durée de l'électrolyse de $t = 65$ mn, la charge débitée est :

$$Q = It = 9{,}4.10^3 \text{ C}$$

III.2. Le dépôt de nickel se produit selon la demi-équation :

$$\mathrm{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \mathrm{Ni}$$

La quantité d'électrons, en moles, ayant circulé étant de $\frac{Q}{\mathsf{F}} = \frac{Q}{qN} = \frac{It}{qN}$, la masse théorique de nickel déposée est donc :

$$m = \frac{It}{2qNM_{\mathrm{Ni}}} = 2{,}85 \text{ g}$$

III.3. Il s'est déposé $m_f - m_i = 32{,}051 - 30{,}866 = 1{,}185$ g de nickel, le rendement est donc :

$$\eta = \frac{1{,}185}{2{,}85} \times 100 \approx 42\%$$

III.4. Le diamètre de la pièce étant de $d = 10$ cm et le dépôt se produisant sur les deux faces, l'aire à couvrir est :

$$A = \pi\left(\frac{d}{2}\right)^2 \times 2 = \frac{\pi d^2}{2}$$

Soit e l'épaisseur du dépôt recherchée, le volume du dépôt s'exprime :

$$V = Ae$$

… et en utilisant la masse volumique :

$$V = \frac{m_f - m_i}{\rho_{\mathrm{Ni}}}$$

Finalement :

$$e = \frac{2\left(m_f - m_i\right)}{\pi d^2 \rho_{\mathrm{Ni}}} = 8{,}5\ \mu\mathrm{m}$$

III.5. On peut envisager la réduction de l'ion sulfate ou la réduction de l'eau, qui sont les seules autres espèces présentes à la cathode.
Or il est signalé dans le **I.** que les ions sulfates sont électro-inactifs.

Il reste donc la réduction de l'eau (ou plutôt de l'ion $\mathrm{H_3O^+}$, la solution de sulfate de nickel étant probablement acide) en dihydrogène :

$$\boxed{\mathrm{H_3O^+} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\mathrm{H_2} + \mathrm{H_2O}}$$

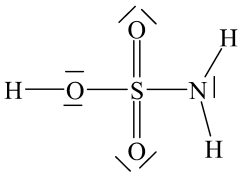
(ou plus simplement $\mathrm{H^+} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\mathrm{H_2}$)

III.6. Sites tétraédriques : au centre des huitièmes de cube, 8 par maille

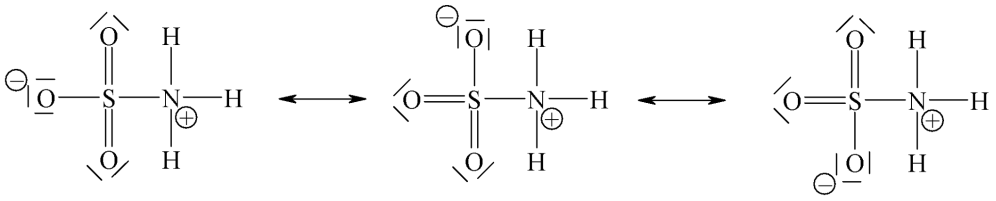
Sites octaédriques : au centre du cube et au milieu des arêtes, 4 par maille

Voir cours de cristallographie pour les schémas.

III.7. En suivant l'indication de l'énoncé et l'analogie avec l'acide sulfurique, on est conduit à écrire :

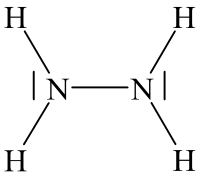


À gauche on reconnaît un hydrogène acide (groupe sulfonique présent dans l'acide sulfurique), et à droite le groupe NH_2, s'apparentant aux amines, plus basique que le groupe sulfonate. Il se produit donc une réaction acido-basique intramoléculaire quasi-totale lors de la mise en solution, conduisant à l'espèce suivante avec séparations de charges :

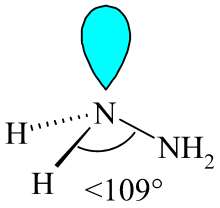


IV. Dépôt chimique autocatalytique à l'hydrazine

IV.1. Hydrazine :

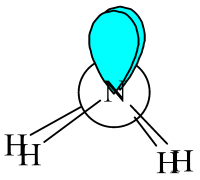


Géométrie autour d'un atome d'azote : Le type VSEPR est AX_3E_1, les doublets se répartissent en pointant vers les sommets d'un tétraèdre de centre l'azote, les angles sont donc de 109°.
L'un des doublets étant non liant, la géométrie est **pyramidale à base triangulaire** de sommet l'azote et les angles sont légèrement inférieurs à 109° en raison de la répulsivité plus importante du doublet non liant.



La molécule n'est donc pas plane.

La projection la plus adaptée pour étudier les conformations d'une molécule lors de la rotation autour de la liaison NN est la projection de Newman :



IV.2. Par définition, la réaction de formation de l'hydrazine est la réaction qui la forme à partir de ses éléments constitutifs dans leur état standard de référence, à savoir le diazote et le dihydrogène gazeux. C'est la réaction écrite dans l'énoncé :

$$N_{2(g)} + 2H_{2(g)} \rightleftharpoons N_2H_{4(\ell)}$$

Enthalpie standard de cette réaction : $\Delta_f H^0{}_{298} = +50{,}60 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Entropie standard de cette réaction :

$$\Delta_f S^0{}_{298} = S^0{}_{N_2H_{4(\ell)}} - S^0{}_{N_{2(g)}} - 2S^0{}_{H_{2(g)}} = -391{,}92 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$$

D'où l'enthalpie libre standard de formation de l'hydrazine liquide :

$$\Delta_f G^0{}_{298} = \Delta_f H^0{}_{298} - (298 \text{ K})\Delta_f S^0{}_{298} = +167{,}39 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Si on écrit la réaction dans le sens de la décomposition de l'hydrazine,

$$N_2H_{4(\ell)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + 2H_{2(g)}$$

on trouve $\Delta_r G^0 = -167{,}39 \text{ kJ.mol}^{-1}$ donc une constante d'équilibre de la décomposition de :

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{R \times (298K)}\right) \approx 2.10^{+29}$$

La réaction de décomposition est donc quasi-totale :

L'hydrazine est instable *thermodynamiquement*.

IV.3. La réaction de décomposition est exothermique ($\Delta_r H^0 = -50{,}6 \text{ kJ.mol}^{-1}$) ; une élévation de température tend donc à diminuer la constante d'équilibre, conformément à la loi de Van't Hoff. Mais de toutes façons, K reste bien assez grand à 250°C pour que la réaction de décomposition soit toujours très favorable.

Le fait de chauffer permet un déblocage cinétique de la décomposition. Une fois amorcée, la réaction est très violente. L'hydrazine est utilisée comme monergol dans certains propulseurs de fusées.

IV.4. $N_2H_5^+$ est l'ion hydrazinium.

IV.5. Demi-équation électronique :

$$N_2H_5^+{}_{(aq)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + 4e^- + 5H^+{}_{(aq)}$$

Potentiel de Nernst :

$$E_{N_2/N_2H_5^+} = E^0{}_{N_2/N_2H_5^+} + \frac{0{,}06}{4}\log\frac{\left[H^+\right]^5 \frac{P(N_2)}{P^0}}{\left[N_2H_5^+\right]}$$

, avec $P^0 = 1 \text{ bar}$ la pression standard.

Dans les conditions de l'énoncé, $P(N_2) = 1 \text{ bar}$ et $\left[N_2H_5^+\right] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, on trouve :

$$E_{N_2/N_2H_5^+} = -0{,}17(5) - 0{,}075 \text{ pH}$$

.

IV.6. Pour le système du **nickel** :

- degré zéro, nickel métallique : c'est la forme réduite, elle existe donc aux bas potentiels (zone inférieure) ;
- degrés $+\text{II}$, dans la partie supérieure : Ni^{2+} et $Ni(OH)_2$. $Ni(OH)_2$ n'existe qu'à droite de la frontière verticale, car le précipité n'existe que pour une concentration suffisamment élevée en ions HO^-.

On ne peut pas vraiment parler de domaine d'existence pour l'ion Ni^{2+} *(il existe partout ; mais il est le seul à exister dans le domaine supérieur gauche, où il est à la concentration de tracé* $C_{tra} = 10^{-4}$ mol.L^{-1}*), ni de domaine de prédominance (il n'y a pas d'autre espèce dissoute sur laquelle prédominer !).*

Pour **l'eau** : la courbe en pointillés est la courbe du couple $H^+_{(aq)} / H_{2(g)}$ sous $P_{H_2} = 1$ bar car à $\text{pH} = 0$ on a $E = E^0_{H^+(aq)/H_2} = 0$ et on reconnaît la pente de $-0{,}06$ V/unité de pH ($E = 0 - 0{,}06\text{pH}$) ; sous une pression extérieure de 1 bar, le dihydrogène se dégage spontanément pour un potentiel en-dessous de la courbe.

Remarque : la courbe $N_2 / N_2H_5^+$*, que l'on demandait également de tracer, n'a d'intérêt que pour* $\text{pH} < 8$ *car* $pK_a\left(N_2H_5^+ / N_2H_4\right) \approx 8$.

DOCUMENT REPONSE

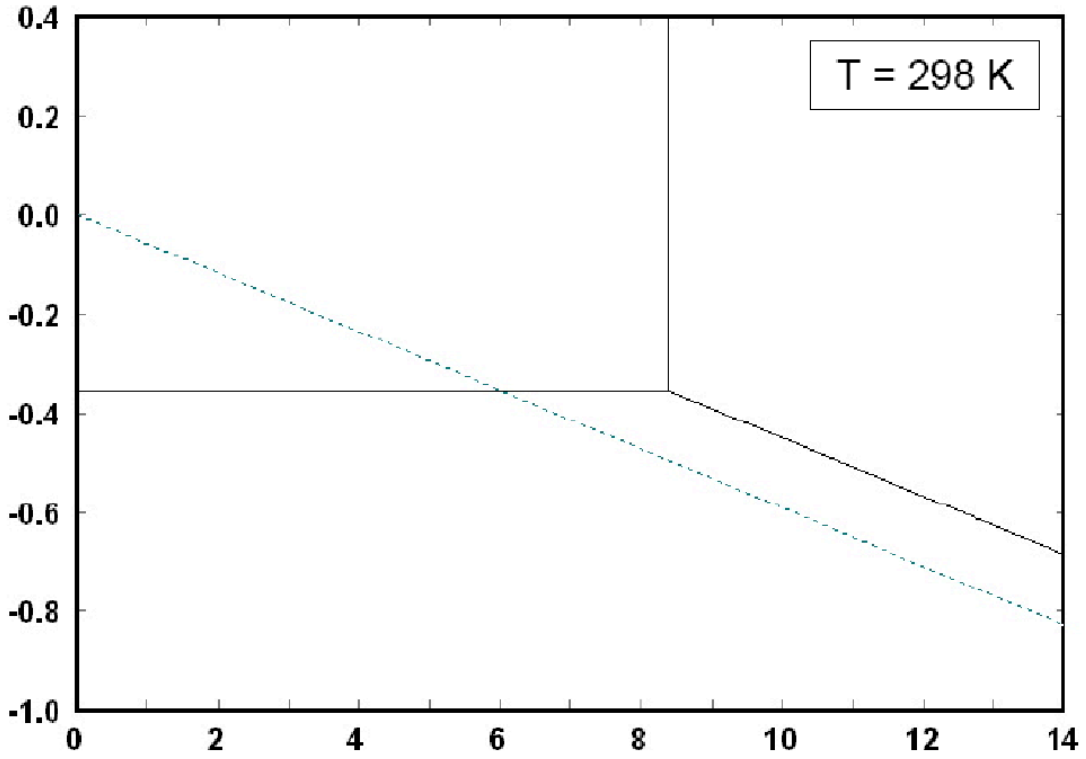
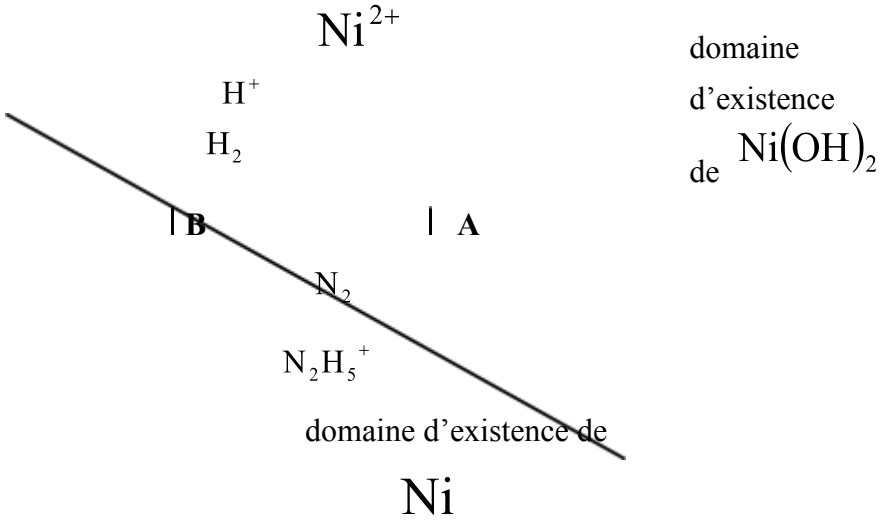


Fig. 1. Diagramme potentiel-pH du système nickel-eau prenant en compte les trois espèces $Ni_{(s)}$, $Ni(OH)_{2\,(s)}$, $Ni^{2+}_{(aq)}$. Concentration de l'espèce dissoute : 1×10^{-4} mol.L^{-1}.



IV.7. • $Ni(OH)_2$ est absent pour $pH < 8,4$ (avec cette concentration de tracé).

• H_2O (H^+) et le nickel ont des **domaines communs** à droite du point **A**, c'est-à-dire pour $pH > 6,1$. Dans ce domaine commun, le nickel et l'eau sont stables (la concentration en ion Ni^{2+} est inférieure à la concentration de tracé 10^{-4} mol.L^{-1}).

• Ni^{2+} et $N_2H_5^+$ sont dans des **domaines disjoints** à droite du point **B**, c'est-à-dire pour $pH > 2,4$. Ils doivent alors réagir selon : $2Ni^{2+} + N_2H_5^+ \rightleftharpoons 2Ni + N_2 + 5H^+$.

IV.8. Ni^{2+} / Ni semble être un couple rapide ; on peut situer le début du courant de réduction mesuré aux alentours de $E^0_{Ni^{2+}/Ni} = 0,23$ V (un peu moins si la solution n'est pas molaire).

Remarque : on ne voit pas l'amorce du palier de diffusion en raison de l'échelle choisie pour l'intensité. On ne fera donc pas figurer non plus le palier de diffusion sur la courbe d'oxydation de $N_2H_5^+$.

Courbe (2) : si $N_2 / N_2H_5^+$ est un couple rapide, le courant d'oxydation est notable à partir d'environ $E_{N_2/N_2H_5^+} = -0{,}17(5) - 0{,}075 \times 4 \approx -0{,}48$ V. Dans ce cas, le mélange hydrazinium – nickel (II) sur métal nickel prend un potentiel mixte, noté E_1 sur la figure, pour lequel l'intensité commune est appréciable : les ions Ni^{2+} sont donc réduits et se déposent sur le nickel.

Courbe (3) : si la surtension de $N_2 / N_2H_5^+$ est assez élevée, la courbe est à droite de la courbe de réduction de Ni^{2+}. Il n'existe plus de potentiel mixte avec une intensité décelable.

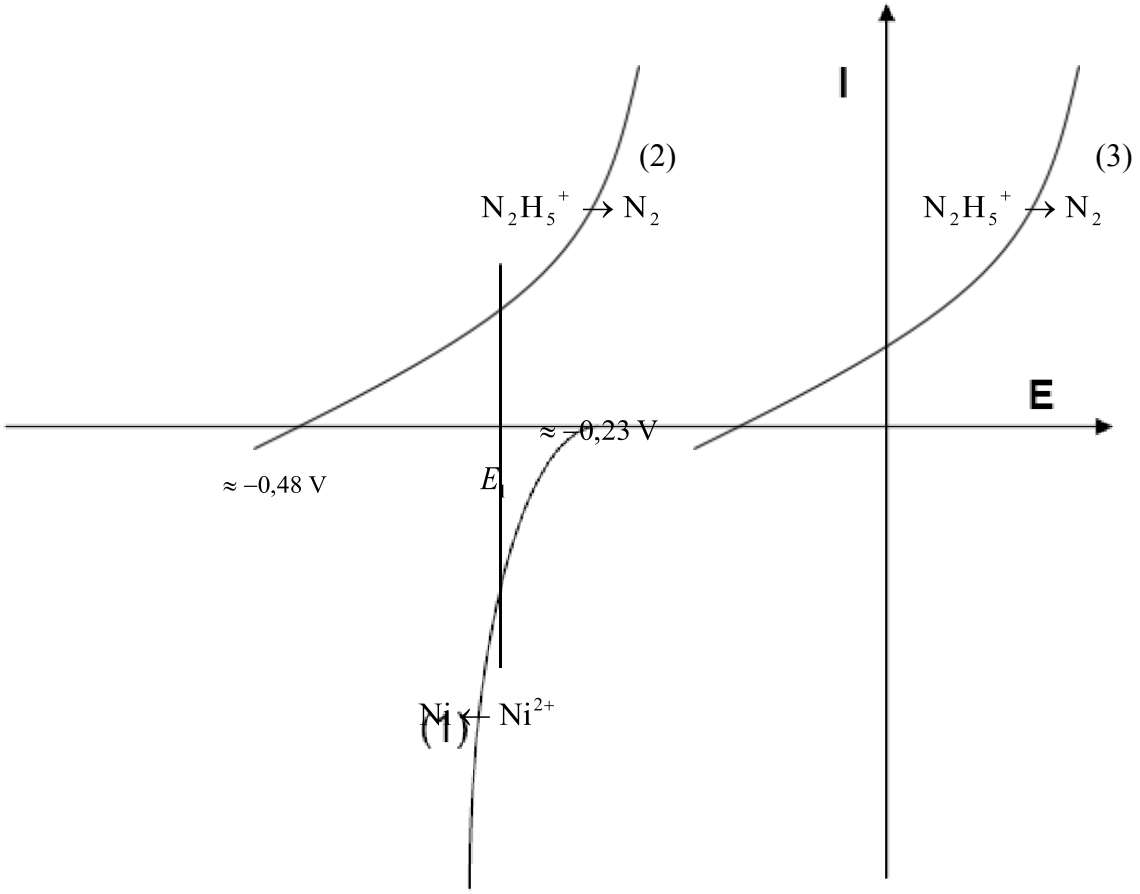


Fig. 2. Diagramme intensité-potentiel à 298 K (unités arbitraires).

Il faut donc amorcer un dépôt de nickel pour nickeler une pièce par ce procédé. Ce dépôt préalable très fin semble se former spontanément dès qu'on plonge une pièce de fer dans une solution de Ni^{2+} *(question* **II***).*

V. Dépôts de nickel protecteurs contre la corrosion par le fluor

V.1. À 373 K, l'état standard de référence de l'élément fluor est le difluor gazeux ; celui du nickel est le métal solide (état thermodynamiquement le plus stable ; on sait que le nickel n'est pas fondu à 100°C). La réaction de formation de $NiF_{2(s)}$ est donc celle écrite dans l'énoncé :

$$Ni_{(s)} + F_{2(g)} \rightleftharpoons NiF_{2(s)}$$

L'énoncé fournit les données nécessaires à $298\ \text{K}$:

$$\Delta_f H^0 = -657{,}73\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f S^0 = S^0{}_{NiF_{2(s)}} - S^0{}_{Ni_{(s)}} - S^0{}_{F_{2(g)}} = -159{,}07\ \text{J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$$

L'énoncé suggère d'appliquer l'approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ supposées indépendantes de la température. On prendra donc les valeurs ci-dessus à $373\ \text{K}$ pour calculer :

$$\Delta_f G^0 = \Delta_r H^0 - (373\ \text{K})\Delta_r S^0 = -6{,}0.10^2\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

Inutile de donner plus de chiffres significatifs puisqu'on est dans le cadre de l'approximation d'Ellingham…

La réaction de formation de $NiF_{2(s)}$ est également la réaction d'oxydation (corrosion) du nickel par le difluor gazeux. La constante d'équilibre de cette réaction vaut :

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_f G^0}{(373\ \text{K})R}\right) \approx 6.10^{+83}$$

!

Cette valeur extrêmement élevée traduit le fait que la réaction est très favorable *thermodynamiquement* !

On pouvait s'en douter : le fluor est l'élément le plus électronégatif du tableau périodique ; le difluor est le meilleur oxydant parmi les corps simples.

V.2. Un produit de corrosion solide apporte une passivation de qualité s'il est **adhérent**, **étanche**, **continu**, **inerte**…