

SESSION DE 2002

Filière PC

EPREUVE DE CHIMIE

Durée : 3 heures

Toutes les données numériques utiles se trouvent *en annexe à la fin de l'énoncé.*

La calculatrice est autorisée.

A propos du nickel

Le nickel a été découvert en 1751. C'est un métal blanc argenté qui résiste bien à la corrosion et qui est utilisé dans les alliages, les pièces de monnaie, le plaquage métallique, la catalyse et les accumulateurs.

1. Architecture de la matière

2.2.1 L'élément

1.1.1 Le nickel a pour numéro atomique $Z = 28$. Ecrire sa structure électronique dans l'état fondamental. Justifier son nom de métal de transition.

On se propose de vérifier la règle de Klechkowsky. Calculer dans le modèle de Slater (tables en annexe) l'énergie orbitale du nickel (en se limitant à la somme des énergies des électrons des couches de valence) selon que l'on remplit d'abord les OA 3d ou d'abord l'OA 4s. Comparer la stabilité de l'atome dans ses deux configurations et conclure.

Le métal

1.2.1 Le nickel appartient au système cubique à faces centrées et son arête de maille est $a = 352,4$ pm. Représenter la maille, puis déduire le rayon métallique et la compacité.

Calculer la densité de ce métal.

Le nickel est un très bon conducteur électrique (sa résistivité à $T = 293$ K est de $6,84 \cdot 10^{-8}$ (. m). Proposer une justification.

2. Diagramme E-pH du nickel

2.1 Tracé du diagramme

On se limite aux seules espèces Ni(s) , $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Ni(OH)}_2(\text{s})$, $\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{s})$ et $\text{NiO}_2(\text{s})$.

On part d'une solution 10^{-2} mol L⁻¹ en ions Ni^{2+} .

2.1.1. Etude des couples Ni(II)/Ni et Ni(III)/Ni(II) . Calculer :

le pH de précipitation de l'hydroxyde de nickel ;

le potentiel des couples Ni(II)/Ni selon le pH ;

le potentiel des couples Ni(III)/Ni(II) selon le pH ;

Montrer par un premier tracé partiel la stabilité de ces divers nombres d'oxydation du nickel.

2.1.2 Etude du couple Ni(IV)/Ni(III) . Calculer :

le potentiel du couple $\text{NiO}_2 / \text{Ni}_2\text{O}_3$ en fonction du pH.

Montrer l'existence d'une dismutation dans un certain domaine de pH à définir.

Préciser alors dans ce domaine le nouveau couple à considérer et l'expression de son potentiel en fonction du pH.

2.1.3 Etude du diagramme

Tracer soigneusement le diagramme E-pH général et attribuer les domaines.

Superposer le diagramme potentiel-pH de l'eau et discuter de la stabilité des divers nombres d'oxydation dans l'eau.

2.2 Aspect corrosion

Le métal nickel est-il attaqué par un acide fort (à anion inerte) à $\text{pH} = 0$?

En fait, la corrosion ne se produit quasiment pas. Donner une interprétation en proposant une allure convenable des courbes intensité - potentiel.

Si on touche une lame de nickel immergée dans l'acide précédent par un fil de platine, la corrosion se produit désormais. Donner une interprétation en proposant une modification des courbes intensité - potentiel.

3. L'accumulateur nickel-cadmium

On peut le schématiser ainsi:

$(-) \text{Cd(s)} / \text{Cd(OH)}_2\text{(s)} / \text{KOH(aq)} / \text{Ni(OH)}_2\text{(s)} / \text{Ni}_2\text{O}_3\text{(s)} / \text{Pt(s)} (+)$

Le pôle (-) est une électrode de cadmium tandis que le pôle (+) est une électrode inerte de platine recouverte d'oxyde Ni_2O_3 . L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de potasse concentrée.

Etude de la décharge de l'accumulateur

3.1.1 Quelles sont en milieu basique les réactions aux électrodes ? Ecrire l'équation bilan lorsque l'accumulateur débite.

Montrer que la f.e.m. notée e est indépendante de la concentration en potasse et calculer sa valeur à 25°C .

Etude du coefficient de température

On se place toujours dans les conditions de la décharge.

Calculer à 25°C l'enthalpie standard de réaction, l'entropie standard de réaction et l'enthalpie libre standard de réaction associée à l'équation bilan de l'accumulateur.

Déduire dans l'hypothèse d'Ellingham la variation de la f.e.m. standard e° avec la température.

3.2.3 Préciser le coefficient de température $k = de^\circ/dT$ de l'accumulateur.

Etude de la charge de l'accumulateur

En branchant un chargeur en opposition, on peut recharger cet accumulateur. Quelles sont désormais les réactions aux électrodes ?

Quelle est la tension minimale d'électrolyse $U_{\min}$ prévue par la thermodynamique ?

En fait, la tension appliquée U doit d'une part être supérieure à $U_{\min}$ et ne doit pas d'autre part dépasser une certaine valeur. On se propose de le justifier par l'analyse des courbes intensité - potentiel. On adopte les conventions suivantes :

pH basique pris égal à 14 ;

surtensions des couples de l'eau à l'anode et à la cathode de l'ordre de 0,5 V ;

couples Cd(II)/Cd et Ni(III)/Ni(II) assimilés à des systèmes rapides.

a) Ecrire les deux réactions en compétition à l'anode puis à la cathode et calculer dans chaque cas le potentiel redox.

b) Placer ces divers couples sur un graphe intensité - potentiel en tenant compte des surtensions.

c) Justifier les affirmations précédentes.

Le nickel catalyseur

La forme la plus utilisée est le nickel de Raney.

Le nickel de Raney

Le nickel de Raney est obtenu par attaque d'un alliage en poudre de nickel et d'aluminium par une solution d'hydroxyde de sodium concentrée. Seul l'aluminium est attaqué et transformé en aluminat AlO_2^- , ce qui a pour effet d'augmenter la surface active du nickel en séparant ses grains. Le nickel de Raney est surtout utilisé en phase liquide dans un solvant tel que l'éthanol, l'acide éthanoïque ou l'éthanoate d'éthyle, comme catalyseur d'hydrogénation.

Justifier d'après le diagramme E-pH la non attaque du nickel.

Expliquer le rôle du nickel dans le mécanisme d'hydrogénation des alcènes. Quelles sont les conditions de température et de pression usuelles ?

4.2 Propriétés de l'hydrogénation catalytique

4.2.1 Stéréosélectivité ou stéréospécificité

En représentant les réactifs et les produits des réactions d'hydrogénation catalytique justifier les affirmations suivantes :

« l'hydrogénation du 1-éthyl-2-méthylcyclohexène est diastéréosélective ».

« l'hydrogénation du 3,4-diméthylhex-3-ène est diastéréospécifique ».

Chimiosélectivité : Comparaison de l'hydrogénation de $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{O}$

Les aldéhydes et les cétones réagissent plus lentement que les alcènes par hydrogénation en présence de nickel de Raney : ainsi la butanone se transforme en butan-2-ol à 80°C sous 5 bar. Proposer une interprétation ?

Dans le cas du (Z)-hex-3-énal, comment peut-on hydrogéner sélectivement une seule fonction :

la double liaison $\text{C}=\text{C}$?

la double liaison $\text{C}=\text{O}$?

Préciser dans chaque cas les conditions opératoires et le mécanisme de la réaction.

Annexe : Données numériques

. Nickel : numéro atomique $Z = 28$ et masse molaire atomique $M = 58,69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

. Règles de Slater : $E_i = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}$ (en eV)

avec Z^* numéro atomique effectif et n^* nombre quantique principal effectif.

-

- PAGE 4 -

L'écran exercé sur un électron de type (ns)-(np) :

par un autre électron (ns)-(np) est de 0,35 ;

par tout électron de la couche (n – 1) est de 0,85 ;

par tout électron des couches EMBED Equation.3 (n – 2) est de 1 .

L'écran exercé sur un électron de type (nd) :

par un autre électron nd est de 0,35 ;

par un électron (ns)-(np) est de 1 ;

par tout électron des couches EMBED Equation.3 (n – 1) est de 1.

Le nombre quantique principal effectif pour n = 3 est $n^* = 3$ et pour n = 4 est $n^* = 3,7$.

. Potentiels standard redox $E^\circ(V)$:

Ni^{2+}/Ni : $E^\circ_1 = -0,24 \text{ V}$; $\text{Ni}_2\text{O}_3 / \text{Ni}^{2+}$: $E^\circ_2 = 1,74 \text{ V}$; $\text{NiO}_2 / \text{Ni}_2\text{O}_3$: $E^\circ_3 = 1,43 \text{ V}$.

Cd^{2+}/Cd : $E^\circ_4 = -0,40 \text{ V}$.

$\text{H}_2\text{O} / \text{O}_2$: $E^\circ_5 = 1,23 \text{ V}$; H^+ / H_2 : $E^\circ_6 = 0,00 \text{ V}$.

$2,3 \text{ RT/F} = 0,06 \text{ V}$.

. Produits de solubilité :

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ (s) : $\text{pK}_{s1} = 16$; $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (s) : $\text{pK}_{s2} = 14$.

. Constantes physiques :

$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $F = 96500 \text{ C}$.

. Données thermochimiques

Grandeurs standard de formation à 25°C en kJ mol^{-1} :

H_2O

(l) $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (s) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (s) Ni_2O_3 (s)(fH° - 285,8- 560,7- 529,7- 489,0

Fin de l'énoncé.