

ESIM PC 2002

1. Architecture de la matière

1.1. L'élément iode

1.1.1. Ni (28) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ métal de transition car sous-couche 3d incomplète

1.1.2. Hypothèse A : $3d^8 4s^2$

$$E(A) = E_{\text{cœur}} + 8 E_{3d} + 2 E_{4s} = E_{\text{cœur}} - 722 \text{ eV}$$

$$\text{avec } Z^*(3d) = Z - \sigma(3d) = 28 - (7 \times 0,35 + 18 \times 1) = 7,55 \text{ et } E_{3d} = -13,6 \cdot \left(\frac{7,55}{3,0} \right)^2 = -86,1 \text{ eV}$$

$$Z^*(4s) = Z - \sigma(4s) = 28 - (1 \times 0,35 + 16 \times 0,85 + 10 \times 1) = 4,05 \text{ et } E_{4s} = -13,6 \cdot \left(\frac{4,05}{3,7} \right)^2 = -16,3 \text{ eV}$$

Hypothèse B : $3d^{10} 4s^0$

$$E(B) = E_{\text{cœur}} + 10 E'_{3d} = E_{\text{cœur}} - 709 \text{ eV}$$

$$\text{avec } Z'^*(3d) = Z - \sigma'(3d) = 28 - (9 \times 0,35 + 18 \times 1) = 6,85 \text{ et } E'_{3d} = -13,6 \cdot \left(\frac{6,85}{3,0} \right)^2 = -70,9 \text{ eV}$$

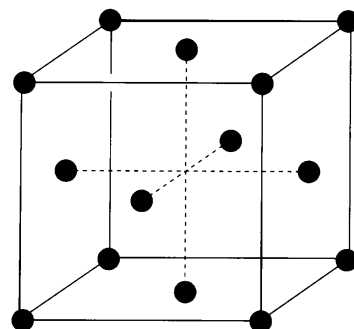
Conclusion $E(A) < E(B)$ cela confirme la stabilité plus grande de la configuration $3d^8 4s^2$.

1.2. Le métal

$$1.2.1. \quad Z = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$$

$$2R = \frac{a\sqrt{2}}{2} \Rightarrow R = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 124,6 \text{ pm}$$

$$C = \frac{V_{\text{occupé}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z \cdot \frac{4}{3} \cdot \Pi \cdot R^3}{a^3} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \Pi \cdot \left(\frac{a}{2\sqrt{2}} \right)^3}{a^3} = \frac{\Pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$$



$$1.2.2. \quad \rho = \frac{m}{V} = \frac{4 \cdot M(\text{Ni})}{N_A \cdot V} = \frac{4 \cdot 58,69}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot (352 \cdot 10^{-12})^3} = 8,91 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 8,91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Donc $d = 8,91$.

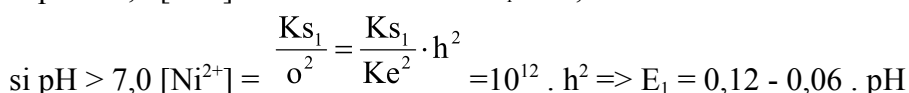
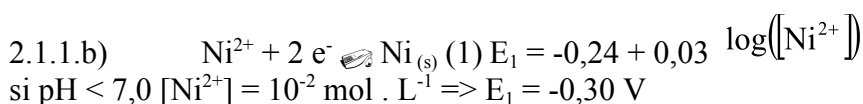
1.2.3. Le nickel est un conducteur métallique :

- théorie classique des électrons mobiles : $\text{Ni} \equiv \text{Ni}^{2+} (\text{ions fixes}) + 2 e^- (4s \text{ mobiles})$;
- théorie des bandes : BV saturée et BC partiellement remplie $\Rightarrow$ mobilité des électrons.

2. Diagramme E - pH du nickel

2.1. Tracé du diagramme

2.1.1.



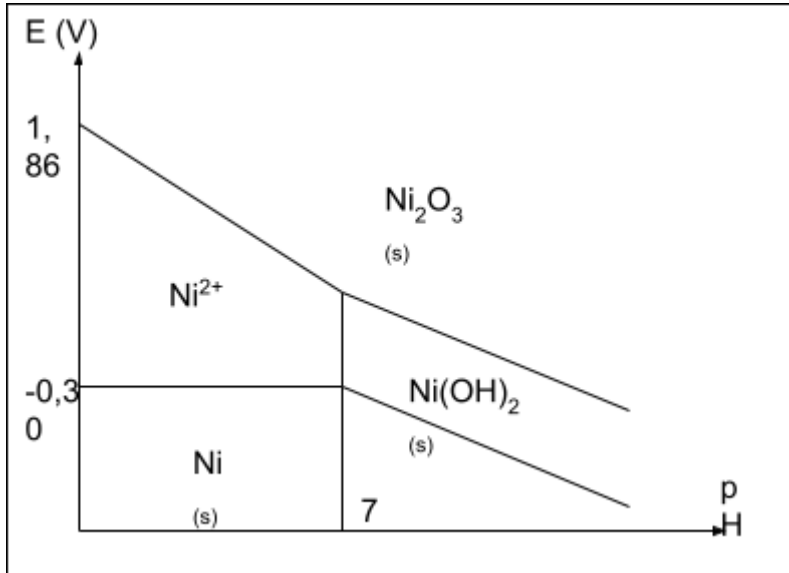
$$\log \left(\frac{h^6}{[Ni^{2+}]^2} \right)$$



si $pH < 7,0$ $[Ni^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \Rightarrow E_2 = 1,86 - 0,18 \cdot pH$

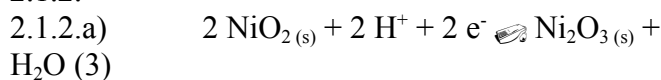
si $pH > 7,0$ $[Ni^{2+}] = 10^{12} \cdot h^2 \Rightarrow E_2 = 1,02 - 0,06 \cdot pH$

2.1.1.d) Continuité de E_2 à $pH = 7,0$: $E_2 = 0,60 \text{ V}$



Chaque espèce a un domaine de prédominance propre, elles sont donc toutes stables.

2.1.2.



$$E_3 = 1,43 + 0,03 \log(h^2) = 1,43 - 0,06 \cdot pH$$

2.1.2.b) Désormais E_2 et E_3 se coupent pour pH_d

Pour $pH < pH_d = 3,6 \Leftrightarrow E_2 > E_3$

$\Leftrightarrow Ni_2O_3(s)$ se dismute car ces DP sont disjoints



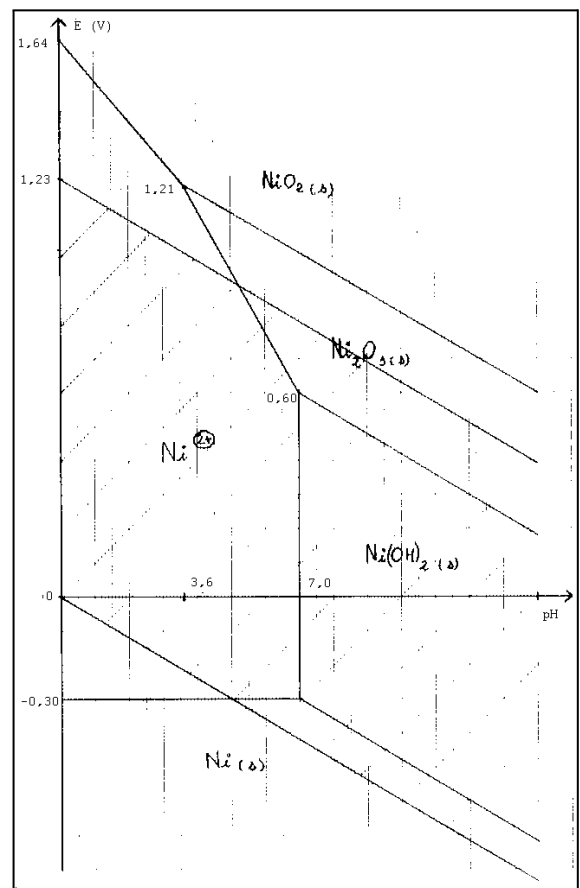
2.1.2.c) $pH < pH_d$ le couple rédox du nickel devient $NiO_2(s) / Ni^{2+}$ de potentiel standard :

$$E_4^0 = \frac{E_2^0 + E_3^0}{2} = 1,58 \text{ V}$$



$$E_4 = 1,58 + 0,03 \log \left(\frac{h^4}{[Ni^{2+}]} \right) = 1,64 - 0,12 \cdot pH$$

Continuité à $pH_d = 3,6$: $E_2 = E_3 = E_4 = 1,21 \text{ V}$



2.1.3.

2.1.3.a) Figure ci-contre.

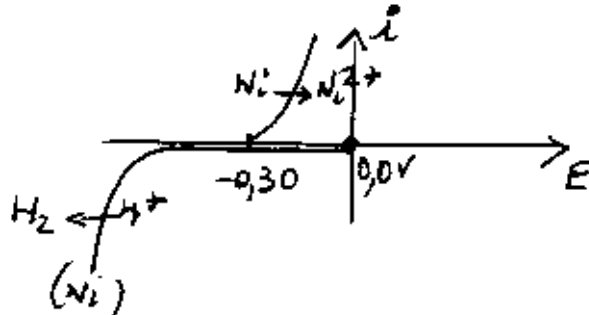
2.1.3.b) Dans le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau compris entre les droites d'équation $E = 1,23 - 0,06 \cdot pH$ et $E = -0,06 \cdot pH$, toutes les espèces, sauf $NiO_2(s)$, ont un DP

commun avec l'eau et sont donc stables. NiO_2 devrait oxyder l'eau en dioxygène, mais en fait il est métastable à cause de la cinétique de la réaction (domaine de stabilité cinétique de l'eau).

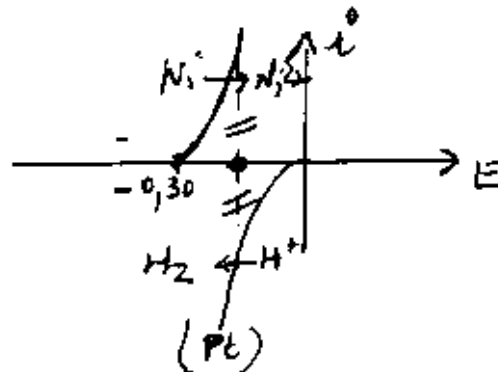
2.2. Aspect corrosion

2.2.1. Du point de vue thermodynamique oui selon ; $\text{Ni}_{(s)} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{H}_{2(g)}$

2.2.2. Il existe une forte surtension cathodique du couple H^+ / H_2 sur le nickel, si $\eta_c < -0,30 \text{ V}$ on n'a pas de corrosion.



2.2.3. Le couple H^+ / H_2 est un système quasi-rapide sur le platine, il existe un potentiel mixte E_m (de l'ordre de 0,15 V) et la réaction se fait à vitesse appréciable.



3. L'accumulateur nickel-cadmium

3.1. Etude de la décharge de l'accumulateur

3.1.1. Pôle - : oxydation anodique : $\text{Cd}_{(s)} + 2 \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_{2(s)} + 2 \text{e}^-$

Pôle + : réduction cathodique : $\text{Ni}_2\text{O}_3_{(s)} + 3 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} + 2 \text{HO}^-$

Bilan : $\text{Ni}_2\text{O}_3_{(s)} + \text{Cd}_{(s)} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} + \text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$

3.1.2. $e = E_+ - E_- = e^\circ(T) - \log Q = e^\circ(T)$ car $Q = 1$

$E_+ = E_2 = 1,02 - 0,06 \cdot \text{pH}$ (cf. 2.1.1 c))

$E_- = E^\circ_4 + 0,03 \log([\text{Cd}^{2+}])$ avec $[\text{Cd}^{2+}] = \frac{K_{S2}}{o^2} = \frac{K_{S2}}{K e^2} \cdot h^2 = 10^{14} \cdot h^2$

$\Rightarrow E_- = 0,02 - 0,06 \cdot \text{pH}$

$\Rightarrow e = 1,00 \text{ V}$ pour tout pH.

3.2. Etude du coefficient de température

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i (v_i \cdot \Delta_f H^\circ_i)$$

3.2.1. $= -273,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r G^\circ = -2 \cdot F \cdot e^\circ = -193 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{298} = -271 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

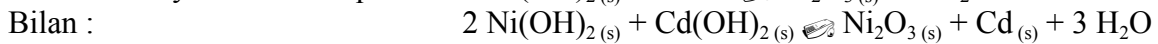
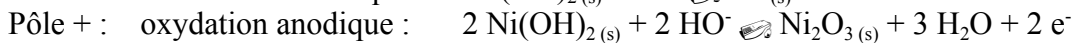
3.2.2. Modèle d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de T donc $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$

Puis
$$e^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{2 \cdot F} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{2 \cdot F} + T \cdot \frac{\Delta_r S^\circ}{2 \cdot F} = 1,42 - 1,40 \cdot 10^{-3} \text{ (en V)}$$

3.2.3.
$$k = \frac{de^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r S^\circ}{2 \cdot F} = -1,40 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$$

3.3. Etude de la charge de l'accumulateur

3.3.1. Le courant circule dans le sens inverse et les réactions aux bornes sont inversées :



3.3.2. Il faut que le chargeur permette la réaction chimique dans le sens non-spontané :

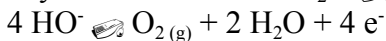
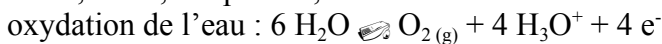
$$U_{\min} = e = 1,00 \text{ V}$$

3.3.3.

3.3.3.a) A l'anode



$$E = 1,02 - 0,06 \cdot \text{pH} = 0,18 \text{ V}$$

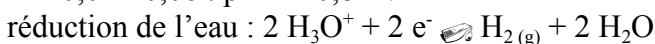


$$E = 1,23 - 0,06 \cdot \text{pH} = 0,39 \text{ V}$$

A la cathode

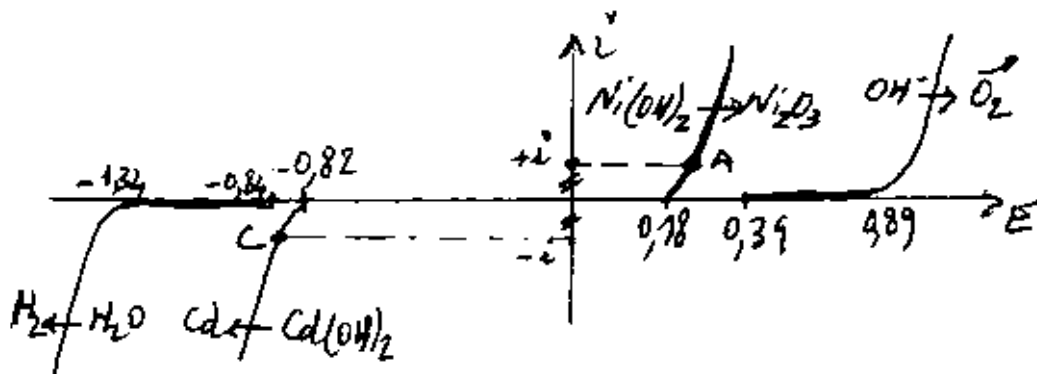


$$E = 0,02 - 0,06 \cdot \text{pH} = -0,82 \text{ V}$$



$$E = 0 - 0,06 \cdot \text{pH} = -0,84 \text{ V}$$

3.3.3.b) On additionne les surtensions anodique ($\eta_a = +0,5 \text{ V}$) et cathodique ($\eta_c = -0,5 \text{ V}$) aux couples de l'eau et on obtient le diagramme suivant :



3.3.3.c) Il faut appliquer pour un courant i de charge la tension $U = V_A - V_C$, en tenant compte de la chute ohmique on trouve bien $U > U_{\min}$.

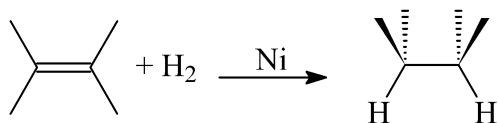
Il ne faut pas trop augmenter U pour éviter la réduction de l'eau : $U < 0,18 - (-1,34) = 1,52 \text{ V}$

4. Le nickel catalyseur

4.1. Le nickel de Raney

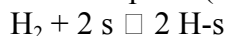
4.1.1. Le nickel a un DP commun avec l'eau en milieu basique, il est donc stable.

4.1.2. Catalyse hétérogène

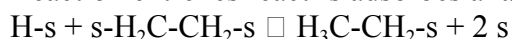


Diffusion des réactifs vers la surface active du catalyseur

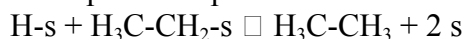
Chimisorption (dissociative)



Réaction entre les réactifs adsorbés à la surface



Désorption des produits



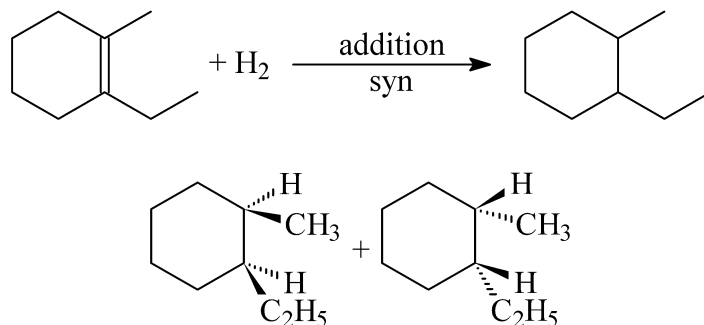
Diffusion des produits loin de la surface

Conditions usuelles : température et pression ordinaires 25°C et 1 bar

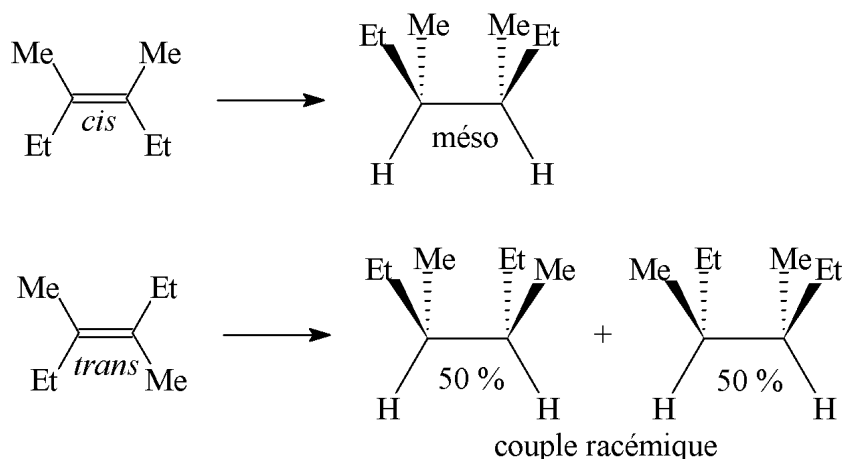
4.2. Propriété de l'hydrogénation catalytique

4.2.1.a) On obtient exclusivement le *cis* racémique car les deux hydrogènes se fixent du même côté de la double liaison C=C par une addition *syn*.

On parle de diastéréosélectivité car on obtient pas le cyclohexane *trans*.



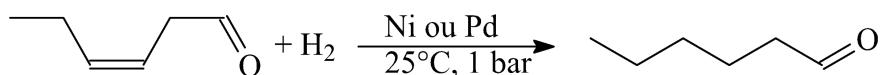
4.2.1.b) On parle de diastéréospecificité car l'alcène *cis* donne le produit méso (RS) alors que l'alcène *trans* donne le couple racémique (RR, SS).



4.2.2.

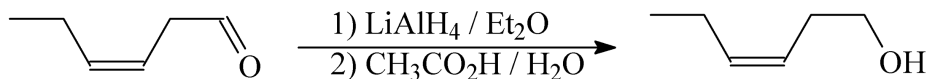
4.2.2.a) La liaison Π ($C=O$) est plus forte que la liaison Π ($C=C$), donc l'hydrogénation est thermodynamiquement moins favorable et en général cinétiquement moins rapide.

4.2.2.b) Chimiosélectivité : réaction sur une fonction chimique préférentiellement.

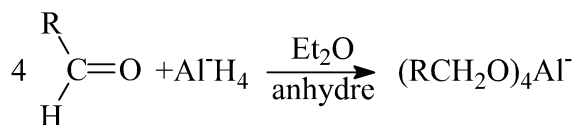
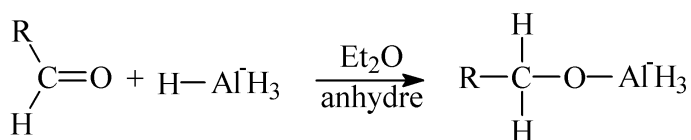


Mécanisme de catalyse hétérogène : cf. 4.1.2

Réduction par un hydruure métallique dans l'éther puis hydrolyse acide :



Mécanisme d'addition nucléophile :



Puis hydrolyse acide :

