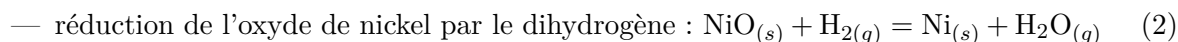
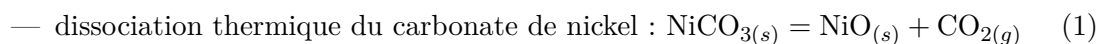


**DS n°5 - Partie Chimie**

Samedi 27 janvier 2024

## 1 Nickel de Sabatier

Le nickel de Sabatier est surtout utile comme catalyseur quand on veut effectuer des hydrogénations sélectives. Il est préparé en deux étapes :



### Données :

Enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^0$  et entropies standard molaires  $S_m^0$  à 298 K.

Espèces	Ni <sub>(s)</sub>	NiO <sub>(s)</sub>	NiCO <sub>3(s)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	H <sub>2(g)</sub>
$\Delta_f H^0$ (kJ.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	0	-240	-680	-393	-242	0
$S_m^0$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	30	38	118	214	189	130

On supposera les entropies et enthalpies standard de réaction constantes dans les domaines de températures considérés.

### Première étape : dissociation du carbonate de nickel

On étudie l'équation bilan (1) uniquement.

- Quelle est l'influence d'une augmentation isobare de température sur la dissociation de NiCO<sub>3(s)</sub> ? On énoncera précisément la loi utilisée.
- Quelle est l'influence d'une augmentation isotherme de pression sur la dissociation de NiCO<sub>3(s)</sub> ? Justifier.
- Exprimer la constante d'équilibre  $K_1^0$  de l'équation (1) puis calculer sa valeur à 298 K.
- Dans une enceinte vide de volume fixe  $V = 3,0$  L, maintenue à 298 K, on introduit 0,02 mol de carbonate de nickel solide. Calculer à l'équilibre la pression à l'intérieur de l'enceinte ainsi que les quantités de matière de chacun des deux solides présents.
- La température de l'enceinte étant maintenue à 298 K, quel devrait être le volume de l'enceinte pour que tout le carbonate de nickel disparaisse ?

### Deuxième étape : réduction de l'oxyde de nickel

On s'intéresse maintenant uniquement à la réaction (2), supposée réalisée à la température  $T = 700$  K et sous une pression constante  $P = P^0 = 1$  bar.

- Déterminer à l'équilibre la composition, exprimée en fraction molaire, des gaz en contact avec l'oxyde de nickel et le nickel.
- Quelle serait l'influence sur l'équilibre précédent (on justifiera les réponses) :
  - d'une élévation de température à pression constante ;
  - de l'introduction de dihydrogène à température et pression constantes ;
  - de l'introduction d'oxyde de nickel solide à température et pression constantes.

## II. ANALYSE CHIMIQUE D'UN ALLIAGE

### Données générales :

Constante de Faraday :  $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,023\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

On prendra :  $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

$T(\text{K}) = T(^\circ\text{C}) + 273,15$

### Potentiels standard à $25^\circ\text{C}$

	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	$\text{H}_3\text{O}/\text{H}_2$	$\text{NO}_3^-/\text{NO}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{I}_2/\text{I}^-$
$E^0$ (en V)	0,34	0	0,96	0,080	0,62

Masses molaires :  $M_{\text{Ag}} = 27,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

*Un alliage métallique contient essentiellement de l'aluminium  $\text{Al}_{(s)}$  et du cuivre  $\text{Cu}_{(s)}$  à hauteur d'environ 4%. La teneur en cuivre de cet alliage peut être déterminée précisément par titrage selon le protocole suivant.*

#### • Première étape

Après avoir réduit l'alliage à l'état de poudre, une masse  $m = 1,0 \text{ g}$  est introduite dans un ballon de 250 mL.

On y ajoute 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$ ,  $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ ) à environ  $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et on porte le contenu du ballon à ébullition pendant 15 minutes. Ceci a pour effet de dissoudre complètement l'aluminium  $\text{Al}_{(s)}$  en ions  $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$ .

Après refroidissement, le contenu du ballon est filtré. Les particules solides du cuivre  $\text{Cu}_{(s)}$  restées sur le filtre sont rincées.

#### • Deuxième étape

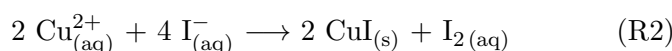
Le cuivre solide récupéré à l'issue de la première étape est introduit dans un bécher de 200 mL, puis totalement dissout dans une solution d'acide nitrique concentrée ( $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$ ,  $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ ). Un dégagement gazeux de monoxyde d'azote  $\text{NO}_{(\text{g})}$  est observé. À l'issue de cette étape on obtient 10 mL de solution homogène de couleur bleue, caractéristique des ions  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ .

#### • Troisième étape

On ajoute dans le bécher précédent une quantité excédentaire d'iodure de potassium ( $\text{K}_{(\text{aq})}^+$ ,  $\text{I}_{(\text{aq})}^-$ ) : la solution prend une coloration brune attribuable à la formation de diiode  $\text{I}_2$ .

Ce dernier est ensuite dosé par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ( $2 \text{ Na}_{(\text{aq})}^+$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ ) à  $C = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . L'équivalence est détectée pour un volume versé  $V = 12,5 \text{ mL}$ .

Les équations des réactions supposées totales qui ont lieu pendant cette phase sont :



**Questions :**

- 1) Écrire l'équation (R1) de la réaction de dissolution du cuivre  $\text{Cu}_{(s)}$  en présence d'acide nitrique.
- 2) Justifier par un calcul précis le caractère total de la réaction (R3).
- 3) Déduire des résultats du dosage le nombre de moles de  $\text{Cu}_{(s)}$  récupérés sur le filtre à fin de l'étape 1.
- 4) Calculer le pourcentage massique en cuivre dans l'alliage métallique étudié.