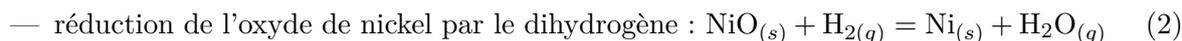
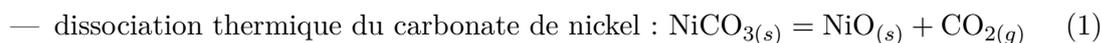


DS n°5 - Partie Chimie

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 _(s)	NiO _(s)	NiCO _{3(s)}	CO _{2(g)}	H ₂ O _(g)	H _{2(g)}
$\Delta_f H^0$ (kJ.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	0	-240	-680	-393	-242	0
S_m^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	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_{3(s)} ? On énoncera précisément la loi utilisée.
- Quelle est l'influence d'une augmentation isotherme de pression sur la dissociation de NiCO_{3(s)} ? 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°C

	Cu^{2+}/Cu	$\text{H}_3\text{O}/\text{H}_2$	NO_3^-/NO	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	I_2/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 ($\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$, $\text{Cl}_{(aq)}^-$) 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 $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$.

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 ($\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$, $\text{NO}_3^-_{(aq)}$). Un dégagement gazeux de monoxyde d'azote $\text{NO}_{(g)}$ est observé. À l'issue de cette étape on obtient 10 mL de solution homogène de couleur bleue, caractéristique des ions $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$.

• Troisième étape

On ajoute dans le bécher précédent une quantité excédentaire d'iodure de potassium ($\text{K}_{(aq)}^+$, $\text{I}_{(aq)}^-$) : la solution prend une coloration brune attribuable à la formation de diiode I_2 .

Ce dernier est ensuite dosé par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($2 \text{ Na}_{(aq)}^+$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$) 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.