

# 1 Ressources minières de la Sibérie. CCINP MP 2022

## A - Le diamant

- Q1.** a) Le potentiel chimique d'une espèce chimique  $B_k$  est défini à partir de l'enthalpie libre  $G$  par :

$$\mu(B_k) = \left( \frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_{\ell \neq k}}$$

D'après le cours la variété allotropique la plus stable de carbone à 298 K et sous 1 bar est la forme graphite :

- b) On exprime la différentielle de l'enthalpie libre du corps pur monophasé :

$$dG = -S dT + V dP + \mu dn = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} dn$$

Par identification, on obtient :

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n}$$

D'autre part, par l'identité d'Euler pour les grandeurs exensives,  $G = n\mu$  et  $V = nV_{\text{mol}}$ . On en déduit que

$$V_{\text{mol}} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T$$

- c) Le volume molaire s'exprime en fonction de la masse molaire  $M$  et la masse volumique  $\rho$  :

$$V_{\text{mol}} = \frac{M}{\rho}$$

Le volume molaire est constant, car la masse volumique est invariable. On se place à  $T = 298$  K, et on primitive par rapport à la pression :

$$\mu = V_{\text{mol}} P + f(T)$$

Comme  $\mu^\circ = V_{\text{mol}} P^\circ + f(T)$  on en déduit :

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + V_{\text{mol}}(P - P^\circ) = \mu^\circ(T) + \frac{M}{\rho} (P - P^\circ)$$

Les deux variétés allotropiques seront en équilibre à  $T = 298$  K lorsque leurs potentiels chimiques seront égaux (on utilise un indice 1 pour le graphite et 2 pour le diamant) :

$$\mu_1^\circ(T) + \frac{M(C)}{\rho_1} (P - P^\circ) = \mu_2^\circ(T) + \frac{M(C)}{\rho_2} (P - P^\circ)$$

soit

$$P = P^\circ + \frac{\mu_2^\circ - \mu_1^\circ}{M(C) \left( \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right)}$$

AN :  $P = 1,4$  GPa

- d) Ces conditions ne peuvent être atteintes que pour de très grandes profondeurs, ou bien dans des conditions réalisées à la suite d'un impact de météorites (mais également dans l'industrie du diamant de synthèse).

## B - Le nickel

**Q2.** La masse molaire atomique du nickel vaut :

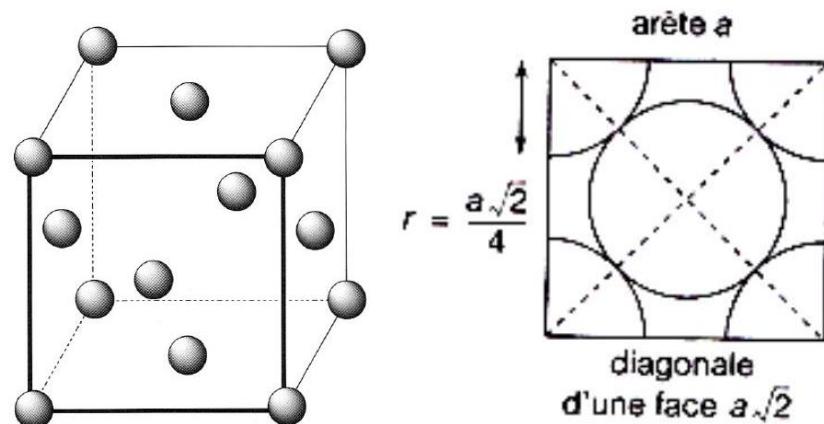
$$M = \sum_i x_i M_i$$

où  $x_i$  est le pourcentage molaire de l'isotope  $i$  et  $M_i$  sa masse molaire. On obtient numériquement :

$$M = 0,6808 \times 58 + 0,2622 \times 60 + 0,0114 \times 61 + 0,0363 \times 62 + (1 - 0,6808 - 0,2622 - 0,0114 - 0,0363) \times 64$$

$$\text{AN : } M = 58,76 \text{ g.mol}^{-1}$$

**Q3.** a) On représente la maille cfc (vue éclatée, puis vue d'une face avec contact entre atomes) :



La population d'une maille vaut :

$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

On détermine le paramètre de maille  $a$  à partir de la masse volumique :

$$\rho = \frac{NM(\text{Ni})}{N_A a^3}, \text{ soit } a = \sqrt[3]{\frac{NM(\text{Ni})}{N_A \rho}}$$

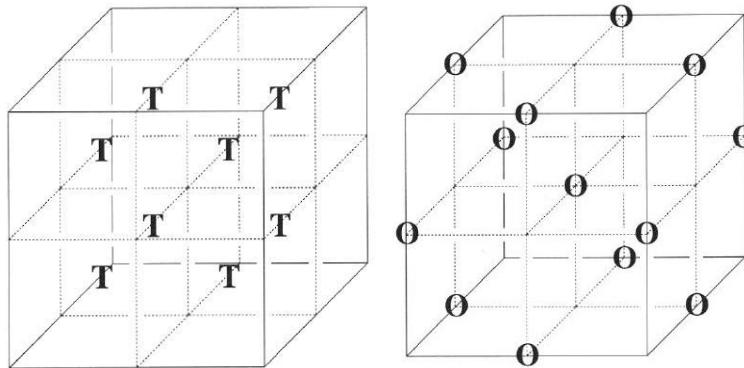
$$\text{AN : } a = 353 \text{ pm}$$

On en déduit le rayon atomique à l'aide de la condition de contact :

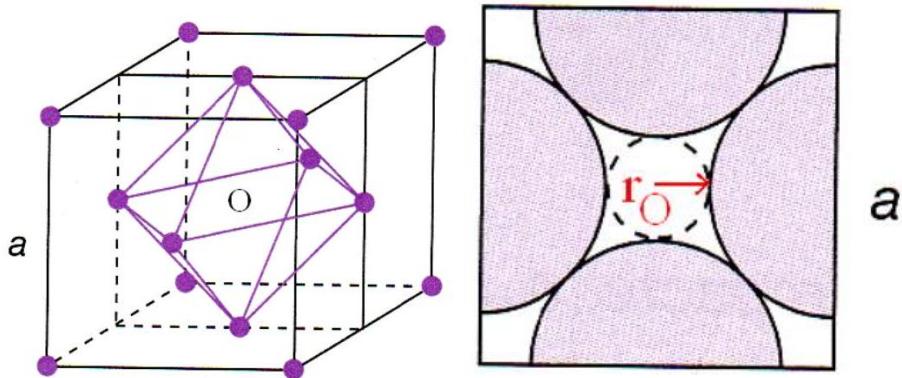
$$R(\text{Ni}) = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

$$\text{AN : } R(\text{Ni}) = 125 \text{ pm}$$

b) On représente les positions des sites tétraédriques et octaédriques :



On cherche la dimension d'un site octaédrique :



On obtient :

$$2r_O + 2R(\text{Ni}) = a \quad \text{soit} \quad r_O = \frac{a}{2} - R(\text{Ni})$$

AN :  $r_O = 52 \text{ pm}$

Les atomes de fer sont plus gros que les sites octaédriques et tétraédriques, on en déduit qu'on ne peut pas former d'alliage d'insertion. Il s'agit donc d'alliages de substitution.

**Q4.** a) L'enthalpie libre standard de réaction s'écrit :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \text{soit} \quad \alpha = \Delta_r H^\circ \text{ et } \beta = -\Delta_r S^\circ$$

On utilise la loi de Hess pour trouver  $\Delta_r H^\circ$  en sachant que  $\Delta_f H^\circ (\text{Ni}_{(s)}) = 0$  :

$$\boxed{\alpha = \Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{Ni(CO)}_{4(\ell)}) - 4 \Delta_f H^\circ (\text{CO}_{(g)}) = -188 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

On utilise ensuite la définition de l'entropie standard de la réaction :

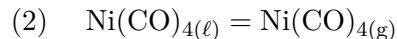
$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ (\text{Ni(CO)}_{4(\ell)}) - S_m^\circ (\text{Ni}_{(s)}) - 4 S_m^\circ (\text{CO}_{(g)}) = -502 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

d'où  $\boxed{\beta = -502 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}$

b) Pour un équation-bilan de changement d'état :

$$\boxed{\Delta_{\text{vap}} S^\circ = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{T_{\text{vap}}} = 95 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}$$

c) On se place à la température  $T_{\text{vap}}$  où coexistent les trois équilibres suivants :



On remarque que (3) = (1) + (2) et donc :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H_1^\circ + \Delta_{\text{vap}} H^\circ = -158 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

et

$$\Delta_r S^\circ = \Delta_r S_1^\circ + \Delta_{\text{vap}} S^\circ = -407 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Ces valeurs sont calculées à  $T_{\text{vap}}$  mais elles sont valables pour  $T > T_{\text{vap}}$  puisque dans l'approximation d'Ellingham,  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  ne dépendent pas de la température. Comme  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ , on en déduit que :

$$\alpha' = \Delta_r H^\circ = -158 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0$$

la réaction est exothermique dans le sens direct  $\xrightarrow{1}$  et

$$\beta' = -\Delta_r S^\circ = 407 \text{ J.K}^{-1} > 0$$

Le désordre diminue dans le sens direct puisqu'il y a moins de moles de gaz.

d) On calcule les constantes d'équilibre à l'aide de la relation :

$$K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) \quad \text{soit} \quad K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\alpha' + \beta'T}{RT}\right)$$

$$\text{AN : } K^\circ(50^\circ\text{C}) = 1,97 \times 10^4 \text{ et } K^\circ(220^\circ\text{C}) = 3,00 \times 10^{-5}$$

La réaction est très avancée dans le sens direct à  $50^\circ\text{C}$  ce qui justifie le choix de la température dans le premier réacteur. En revanche elle est très limitée dans le sens direct à  $220^\circ\text{C}$ . La constante d'équilibre de la réaction inverse vaut  $1/K^\circ = 3,34 \times 10^4$ , ce qui fait que c'est la réaction inverse qui est favorisée, d'où le choix de la température dans le second réacteur.

e) Comme  $\Delta_r H^\circ < 0$ , la loi de Van't Hoff indique qu'une élévation de température diminue la constante d'équilibre et déplace donc celui-ci dans le sens indirect  $\xleftarrow{2}$ . On a donc pas intérêt à augmenter  $T$  dans le réacteur 1 mais c'est indiqué dans le réacteur 2

Si on augmente la pression de manière isotherme, d'après la loi de Le Châtelier, on déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz, dans le sens direct  $\xrightarrow{1}$ . On a donc intérêt à travailler à haute pression dans le premier réacteur et à basse pression dans le second.

f) La réaction étant exothermique, les fours s'échaufferaient si on n'utilisait pas d'eau de refroidissement. Il est important de rester à une température proche de  $T_{\text{vap}}$  pour avoir une réaction déplacée dans le sens direct.

Pour maintenir le réacteur isotherme, l'eau doit évacuer une quantité de chaleur égale à celle produite par la transformation d'une tonne de minerai de carbonyle :

$$Q = -n \Delta_r H^\circ \quad \text{soit} \quad Q = -\frac{m}{M(\text{Ni})} \Delta_r H^\circ$$

$$\text{AN : } Q = 2,7 \times 10^9 \text{ J}$$

g) On applique la loi d'action des masses à l'équilibre chimique :

$$K^\circ = \frac{x_{\text{Ni}(\text{CO})_4}}{x_{\text{CO}}^4} \times \left( \frac{P^\circ}{P} \right)^3$$

en sachant que  $x_{\text{CO}} = 1 - x_{\text{Ni}(\text{CO})_4}$ . On obtient en notant  $x = x_{\text{Ni}(\text{CO})_4}$  :

$$K^\circ = \frac{x}{(1-x)^4} \times \left( \frac{P^\circ}{P} \right)^3$$

On calcule numériquement le quotient réactionnel avec  $x = 0,66$  :  $Q_{r,\text{eq}} = 6,2 \times 10^{-3}$ . On obtient un très bon accord avec la valeur de  $K^\circ (160^\circ\text{C}) = 6,3 \times 10^{-3}$ , ce qui valide  $x = 0,66$  à l'équilibre.

On constate que la proportion de tétracarbonyle formé (66%) reste intéressante et l'intérêt est d'augmenter la vitesse de réaction (favorable pour la cinétique). La température de  $160^\circ\text{C}$  associée à une haute pression est un choix industriel judicieux pour extraire les impuretés du mineraï.