

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 extensives, $G = n\mu$ 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 ρ :

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

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 :

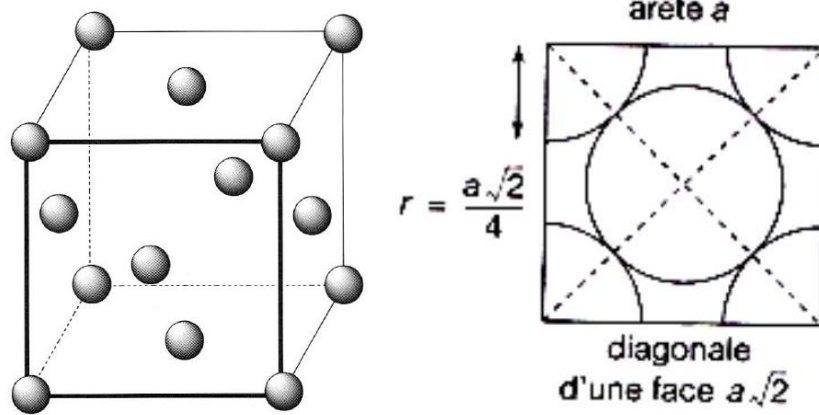
$$M = \sum_i x_i M_i$$

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 :

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

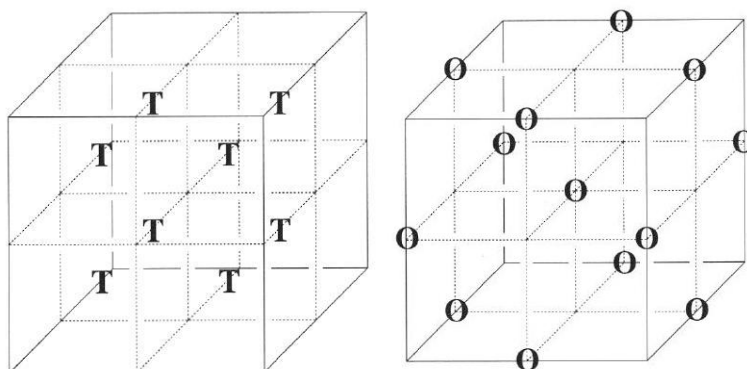
$$\text{AN : } a = 353 \text{ pm}$$

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

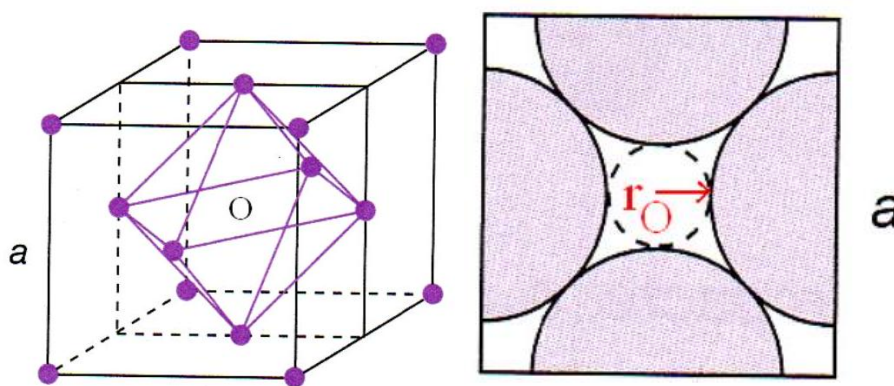
$$R(\text{Ni}) = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

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

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 :

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

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

$$\alpha = \Delta_r H^0 = \Delta_f H^0 (\text{Ni}(\text{CO})_{4(\ell)}) - 4\Delta_f H^0 (\text{CO}_{(g)}) = -188 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

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

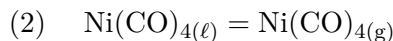
$$\Delta_r S^0 = S_m^0 (\text{Ni}(\text{CO})_{4(\ell)}) - S_m^0 (\text{Ni}_{(s)}) - 4 S_m^0 (\text{CO}_{(g)}) = -502 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

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

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

$$\Delta_{\text{vap}} S^0 = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{T_{\text{vap}}} = 95 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

- c) On se place à la température T_{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_{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 :

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

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

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

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°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°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_{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 carbonyl :

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

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

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

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

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

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

On calcule numériquement le quotient réactionnel avec $x = 0,66$: $Q_{\text{r,eq}} = 6,2 \times 10^{-3}$. 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°C associée à une haute pression est un choix industriel judicieux pour extraire les impuretés du minerai.