

DS n°3 (CCINP)
Samedi 13 décembre 2025 - Durée 4h

Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté et à la précision de la rédaction. Tout commentaire pertinent sera valorisé.

Tous les résultats devront être mis en évidence. Une application numérique qui ne respecte pas le nombre de chiffres significatifs des données de l'énoncé ou qui est sans unité ne donnera pas lieu à une attribution de points.

1 Ressources minières de la Sibérie

Grâce au territoire Sibérien, la Russie est un gros producteur mondial d'un grand nombre de métaux et autres produits miniers. Elle est le premier producteur mondial de diamant et le deuxième mondial de nickel. Elle y produit aussi cuivre, cobalt, plomb, argent, or, titane, zinc, molybdène, uranium, lithium, pétrole et charbon. Étudions quelques-uns de ces produits du point de vue chimique.

Données

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

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

Masses molaires en g.mol^{-1} : $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{O}) = 16$

A - Le diamant

En Sibérie existent de gigantesques mines de diamant à ciel ouvert comme celle de la photo ci-dessous. On peut se poser la question de l'existence de diamant dans certaines parties du monde. En Sibérie, les réserves les plus importantes sont situées dans des zones qui ont été les lieux d'impact de météorites.

Q1. On donne les valeurs à 298 K des potentiels chimiques standards μ° ainsi que les masses volumiques des variétés allotropiques du carbone que sont le graphite et le diamant dans le tableau. La masse volumique ρ est supposée invariable.

Variété allotropique du carbone	Graphite	Diamant
Masse volumique	$2,2 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$	$3,5 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$
Potentiel chimique standard μ° à 298 K	0	$2,88 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$

- Rappeler la définition du potentiel μ chimique d'une espèce chimique. Quelle est la variété thermodynamiquement stable du carbone dans les conditions habituelles (298 K, 1 bar) ?
- Établir que pour un corps pur en phase condensée, on a $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_{\text{mol}}$ formule dans laquelle V_{mol} est le volume molaire et P la pression.
- En déduire sous quelle pression les deux variétés allotropiques pourraient être en équilibre à 298 K.
- Commenter.



FIGURE 1 – Photographie extraite d'articles Wikipédia

B - Le nickel

Données de la sous-partie B

On supposera toujours les enthalpies standard et les entropies standard de réaction indépendantes de la température dans des domaines entre deux changements d'état successifs.

Le tétracarbonyle de nickel $\text{Ni}(\text{CO})_4$ est caractérisé par une température d'ébullition $T_{\text{vap}} = 316 \text{ K}$ sous 1 bar et une enthalpie standard de vaporisation égale à $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard à 298 K :

Espèces chimiques	$\text{Ni}_{(s)}$	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{Ni}(\text{CO})_{4(\ell)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$		-111	-632
$S_m^\circ \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$	30	198	320

Le nickel est le cinquième élément le plus important de la Terre. C'est un métal dur, malléable et ductile ce qui est à l'origine de sa principale utilisation dans les aciers inoxydables et dans les alliages de nickel comme par exemple dans les pièces de monnaie. De nos couverts aux toitures des immeubles, les alliages contenant du nickel sont omniprésents dans notre quotidien. La pointe du Chrysler Building à New York est faite en grande partie de nickel, ce qui lui a permis de rester brillante jusqu'à aujourd'hui.

En association avec le cuivre ou le chrome, il est indispensable dans l'aéronautique ou l'électronique. Et avec du cadmium ou du zinc, il est utilisé dans les accumulateurs qui équipent de plus en plus les voitures hybrides et électriques. Ces utilisations concernent des applications de hautes technologies.

Q2. Son abondance isotopique est issue de ses cinq isotopes stables : 68,08 % de ^{58}Ni ; 26,22 % de ^{60}Ni ; 1,14 % de ^{61}Ni ; 3,63 % de ^{62}Ni complétés par ^{64}Ni . Évaluer sa masse molaire atomique.

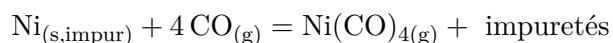
Q3. Le nickel cristallise dans la structure cubique à faces centrées.

- Évaluer son paramètre de maille a ainsi que son rayon atomique $R(\text{Ni})$, sachant que sa masse volumique vaut $\rho = 8,9 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$.
- Indiquer les sites d'insertion tétraédriques et octaédriques de la structure cristalline. Calculer le rayon maximal que peut avoir un atome qui se placerait sur un site octaédrique. On peut montrer de même que la taille maximale du rayon d'occupation d'un site tétraédrique dans le nickel vaut 27,8 pm. La taille des atomes de fer vaut $R(\text{Fe}) = 124 \text{ pm}$.

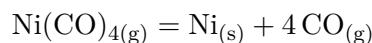
Les alliages du nickel appelés ferronickel sont-ils des alliages de substitution ou d'insertion ?

Q4. Le procédé Mond est un procédé de purification à 99,9 % du métal qui utilise la facilité unique du nickel à former du tétracarbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Le nickel, obtenu par réduction du minéral, est un produit solide impur contenant du cobalt, du fer et du cuivre.

Dans un premier réacteur le résidu métallique est traité au monoxyde de carbone CO à une température d'environ 50 à 60°C car seul le nickel réagit au CO dans ces conditions pour former un carbonyle gazeux :

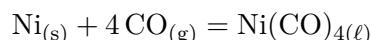


Le mélange gazeux de monoxyde de carbone et de tétracarbonyle de nickel est ensuite introduit dans un second réacteur chauffé à une température d'environ 220 à 250°C pour décomposer le $\text{Ni}(\text{CO})_4$, qui donne du nickel métallique :



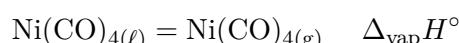
le nickel étant, cette fois, pur.

- Établir l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ(T) = \alpha + \beta T$ associée à la réaction :



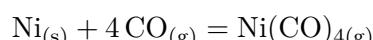
en-dessous de $T_{\text{vap}} = 316 \text{ K}$, où α et β sont des constantes numériques à déterminer.

- À la température $T_{\text{vap}} = 316 \text{ K}$ on assiste à l'équilibre :



Calculer l'entropie standard $\Delta_{\text{vap}} S^\circ$ associée à cette réaction.

- Pour $T \geq T_{\text{vap}}$, calculer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ associés à l'équilibre chimique :



En déduire $\Delta_r G^\circ(T) = \alpha' + \beta' T$ dans ce domaine de température où α' et β' sont des constantes numériques à déterminer. Commenter les signes de α' et β' .

- Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 50°C et à 220°C. Commenter.
- Quel est l'effet d'une augmentation isobare de température ? Dans le premier réacteur, a-t-on intérêt à se placer à basse ou à haute pression ? Même question pour le second réacteur. Justifier.

- f) La carbonylation industrielle du nickel impur est réalisée dans des fours à tambours rotatifs, à la température de 50°C et à la pression standard $P^{\circ} = 1$ bar. Pourquoi le four doit-il donc être vigoureusement refroidi à l'eau pour rester à 50°C ? Évaluer la quantité de chaleur évacuée par l'eau de refroidissement pour la transformation d'une tonne de nickel en carbonyle. Évaluer la fraction molaire x du tétracarbonyle dans ces conditions, une fois l'équilibre atteint, en supposant que la réaction est très avancée dans le sens de l'écriture de l'équation-bilan.

Cependant la pénétration du monoxyde de carbone dans l'alliage de nickel impur au cours de la carbonylation est très lente à 50°C . Pour augmenter la vitesse de réaction, il est nécessaire de travailler à une plus haute température égale à 160°C et à une plus forte pression $P = 20$ bar.

- g) Vérifier que la fraction molaire de tétracarbonyle obtenu dans le premier réacteur vaut environ 0,66 à l'équilibre. Commenter.