

Corrigé du DS n°5 Partie Chimie

1 Nickel de Sabatier

Première étape : dissociation du carbonate de nickel

1. Calculons $\Delta_r H^0$ avec la loi de Hess :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0 = \Delta_f H^0(\text{CO}_2, \text{g}) + \Delta_f H^0(\text{NiO}, \text{s}) - \Delta_f H^0(\text{NiCO}_3, \text{s}) \\ &= -393 - 240 - (-680) = 47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

La réaction $\xrightarrow{1}$ est endothermique ($\Delta_r H^0 > 0$). D'après la loi de Van't Hoff, une augmentation de température, toutes choses égales par ailleurs, conduit à un déplacement d'équilibre dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens $\xrightarrow{1}$ en ce qui concerne la réaction étudiée.

Une augmentation de température favorise la dissociation du carbonate de nickel.

2. La quantité de gaz augmente au cours de la réaction ($\Delta \nu_g = +1 > 0$). D'après la loi de Le Châtelier, une augmentation de pression, toutes choses égales par ailleurs, conduit à un déplacement d'équilibre dans le sens d'une diminution du volume, c'est-à-dire dans le sens d'une diminution de la quantité de gaz. Ici la diminution de la quantité de gaz correspond au sens indirect $\xleftarrow{2}$. Une augmentation de pression limite la dissociation du carbonate de nickel.
3. On a $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$. Or :

$$\begin{aligned}\Delta_r S^0 &= \sum_i \nu_i S_{mi}^0 = S_m^0(\text{CO}_2, \text{g}) + S_m^0(\text{NiO}, \text{s}) - S_m^0(\text{NiCO}_3, \text{s}) \\ &= 214 + 38 - 118 = 134 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

On en déduit $\Delta_r G^0(298 \text{ K}) = 47.10^3 - 298 \times 134 = 7,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Par définition de la constante d'équilibre $K_1^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = 5,7.10^{-2}$ à 298 K.

4. D'après la Loi d'action des masses : $K_1^0 = \frac{P(\text{CO}_2)}{P^0}$ à l'équilibre.
Le dioxyde de carbone étant le seul gaz présent : $P(\text{CO}_2) = P = P^0 \times K_1^0 = 5,7.10^{-2}$ bar
Par ailleurs $K_1^0 = \frac{n(\text{CO}_2)RT}{P^0 V} \Rightarrow n(\text{CO}_2) = K_1^0 \frac{P^0 V}{RT}$ à l'équilibre.
AN : $n(\text{CO}_2) = 5,7.10^{-2} \times \frac{10^5 \times 3.10^{-3}}{8.314 \times 298} = 6,9.10^{-3} \text{ mol}$
Faisons un tableau d'avancement :

	NiCO ₃ (s)	\rightleftharpoons NiO(s)	CO ₂ (g)
état initial	n_0	0	0
état d'équilibre	$n_0 - \xi_f$	ξ_f	ξ_f

Avec $n(\text{CO}_2) = \xi_f = 6,9.10^{-3} \text{ mol}$, on trouve :

$$n(\text{NiO}) = \xi_f = 6,9.10^{-3} \text{ mol} \quad \text{et} \quad n(\text{NiCO}_3) = n_0 - \xi_f = 1,31 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

5. Le carbonate de nickel disparaît pour $\xi_f \geq n_0$ avec $n(\text{CO}_2) = \xi_f = K_1^0 \frac{P^0 V}{RT}$.
On en déduit $V \geq V_{\min} = n_0 \frac{RT}{P^0 K_1^0} = 8,69 \text{ L}$.

Deuxième étape : réduction de l'oxyde de nickel

6. La Loi d'action des masses donne $K_2^0 = \frac{P(\text{H}_2\text{O})}{P(\text{H}_2)} = \frac{x(\text{H}_2\text{O})}{x(\text{H}_2)}$ avec $x(\text{H}_2\text{O}) + x(\text{H}_2) = 1$
On a alors $K_2^0 = \frac{1-x}{x}$ soit $x = \frac{1}{1+K_2^0}$ avec $x = x(\text{H}_2)$ Il reste à déterminer $K_2^0(700 \text{ K})$.

Par définition $K_2^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_2^0}{RT}\right)$ avec $\Delta_r G_2^0 = \Delta_r H_2^0 - T\Delta_r S_2^0$ Or

$$\begin{aligned}\Delta_r H_2^0 &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0 = \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + \Delta_f H^0(\text{Ni}, \text{s}) - \Delta_f H^0(\text{NiO}, \text{s}) - \Delta_f H^0(\text{H}_2, \text{g}) \\ &= -242 + 0 - (-240) - 0 = -2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}\Delta_r S_2^0 &= \sum_i \nu_i S_{mi}^0 = S_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + S_m^0(\text{Ni}, \text{s}) - S_m^0(\text{NiO}, \text{s}) - S_m^0(\text{H}_2, \text{g}) \\ &= 189 + 30 - 38 - 130 = 51 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

On en déduit $\Delta_r G_2^0 = \Delta_r H_2^0 - T\Delta_r S_2^0 \Rightarrow \Delta_r G_2^0(700 \text{ K}) = -37,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} : K_2^0(700 \text{ K}) = 6,5 \cdot 10^2$.

Finalement, on trouve $x = x(\text{H}_2) = 0,153\%$ et $x(\text{H}_2\text{O}) = 1 - x = 99,8\%$

7. (a) La réaction est légèrement exothermique. D'après la relation de Van't Hoff, une augmentation de température à pression constante déplace l'équilibre dans le sens endothermique. L'équilibre est donc déplacé dans le sens indirect \leftarrow .
- (b) Partons d'un équilibre à la température T et sous la pression $P = P^0$. La loi d'action des masses conduit à :

$$K^0(T) = \frac{P(\text{H}_2\text{O})}{P(\text{H}_2)} = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2)}$$

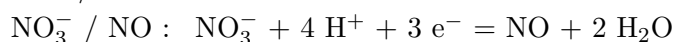
L'introduction de n_0 moles de H_2 diminue donc le quotient réactionnel. La réaction évoluera donc dans le sens \rightarrow pour retrouver un nouvel état d'équilibre.

- (c) L'introduction d'une phase condensée seule dans sa phase ne modifie pas le quotient de la réaction et ne déplace donc pas l'équilibre.

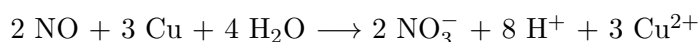
II. ANALYSE CHIMIQUE D'UN ALLIAGE

Questions :

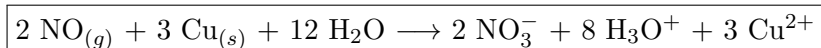
- 1) Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction. Les deux couples en jeu sont :



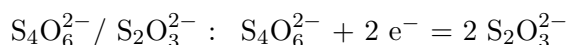
On élimine les électrons :



ou encore, avec des ions H_3O^+ à la place des ions H^+ :



- 2) Les deux couples rédox en présence sont :



Posons $E_1^0 = E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ et $E_2^0 = E^0(\text{I}_2/\text{I}^-)$. À l'équilibre chimique il y a égalité des potentiels de Nernst des couples rédox en présence. On en déduit que :

$$E_1^0 + 0,03 \log \left(\frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} \right) = E_2^0 + 0,03 \log \left(\frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \right)$$

d'où :

$$\log(Q_{r,\text{éq}}) = \log(K^0) = \frac{E_2^0 - E_1^0}{0,03} = 18 \quad \text{donc} \quad \boxed{K^0 = 10^{18} \gg 1}$$

Cette réaction peut donc être considérée comme étant totale.

- 3) Soit n_0 la quantité de matière de $\text{Cu}_{(s)}$ récupérée. C'est aussi le nombre de moles de Cu^{2+} présents dans les 10 mL de solution du bécher. Le nombre de moles de I_2 formé par (R2) est alors $n_0/2$. À l'équivalence de (R3) on a donc :

$$\frac{n_0}{2} = \frac{CV}{2} \quad \text{d'où} \quad \boxed{n_0 = CV = 6,25 \times 10^{-4} \text{ mol}}$$

- 4) Ces n_0 moles correspondent à une masse $m_0 = n_0 M_{\text{Cu}} = 3,97 \times 10^{-2}$ g de cuivre solide. Le pourcentage massique en cuivre dans l'alliage métallique étudié est donc :

$$\boxed{p = \frac{m_0}{m} = 3,97 \%}$$