CCS1

1 Dépôt de nickel sur une aile d'avion

Certaines ailes d'avions sont constituées de matériaux composites, qui peuvent être détériorés par la foudre. Pour les protéger on les recouvre d'une fine couche de métal. La pièce a protéger est placée dans une enceinte contenant du tétracarbonyle de nickel gazeux $Ni(CO)_{4(g)}$ et chauffée. Le tétracarbonyle de nickel se dissocie selon la réaction :

$$Ni(CO)_{4(g)} = Ni(s) + 4\ CO_{(g)}$$

1. Calculer l'enthalpie de réaction standard $\Delta_r H^\circ$ à 298 K.

   Réponse :
   $\Delta_r H^\circ = 158\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

---

2. Calculer l'entropie de réaction standard $\Delta_r S^\circ$ à 298 K. Commenter son signe.

   Réponse :
   $\Delta_r S^\circ = 413\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$. Signe positif car lorsque que la réaction a lieu dans le sens direct, la quantité de matière en phase gaz augmente.

La réaction a lieu dans une enceinte dans laquelle la pression p et la température T sont fixées. On suppose qu'initialement, l'enceinte ne contient que du $Ni(CO)_{4(g)}$.

On note n_i la quantité de $Ni(CO)_{4(g)}$ initialement présente dans l'enceinte, et $\xi_{\text{éq}}$ l'avancement de réaction à l'équilibre. On définit alors le taux de dissociation α :

$$\alpha = \frac{\xi_{\text{éq}}}{n_i}$$

3. Que vaut le taux de dissociation si la réaction est supposée totale ? Si la réaction n'a pas lieu ?

   Réponse :
   On dresse le tableau d'avancement de la réaction :

	$Ni(CO)_{4(g)}$	=	$Ni_{(s)}$	+	$4\ CO_{(g)}$
état initial	n_i		0		0
	$n_i - \xi$		ξ		$4\ \xi$
état final	$n_i - \xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$		$4\ \xi_{\text{éq}}$

   Si la réaction est totale $n_i - \xi_{\text{éq}} = 0 \Rightarrow \xi_{\text{éq}} = n_i \Rightarrow \boxed{\alpha = 1}$.

   Si la réaction n'a pas lieu $\xi_{\text{éq}} = 0 \Rightarrow \boxed{\alpha = 0}$.

---

4. Déterminer la relation entre α, p et K° la constante d'équilibre de la réaction.

   Réponse :
   On utilise la loi d'action de masse $Q_{\mathrm{r,éq}} = K^\circ$.
   On commence par exprimer les activités des différents constituants du système à l'équilibre en fonction de α.

   • Activité de $Ni(CO)_{4(g)}$: $a_{\mathrm{Ni(CO)_4}} = \dfrac{n_{\mathrm{Ni(CO)_4}}}{n_{\mathrm{tot,gaz}}}\dfrac{P}{P^\circ} = \dfrac{n_i - \xi_{\mathrm{éq}}}{n_i + 3\xi_{\mathrm{éq}}}\dfrac{P}{P^\circ} = \dfrac{n_i - \alpha n_i}{n_i + 3\alpha n_i}\dfrac{P}{P^\circ} = \dfrac{1-\alpha}{1+3\alpha}\dfrac{P}{P^\circ}$

   • Activité de $Ni_{(s)}$: $a_{\mathrm{Ni}} \approx 1$ (constituant solide)

   • Activité de $CO_{(g)}$: $a_{\mathrm{CO}} = \dfrac{n_{\mathrm{CO}}}{n_{\mathrm{tot,gaz}}}\dfrac{P}{P^\circ} = \dfrac{4\xi_{\mathrm{éq}}}{n_i + 3\xi_{\mathrm{éq}}}\dfrac{P}{P^\circ} = \dfrac{4\alpha n_i}{n_i + 3\alpha n_i}\dfrac{P}{P^\circ} = \dfrac{4\alpha}{1+3\alpha}\dfrac{P}{P^\circ}$

   On a donc :

   $$Q_{\mathrm{r,éq}} = \frac{a_{\mathrm{Ni}} \times a_{\mathrm{CO}}^4}{a_{\mathrm{Ni(CO)_4}}} = \frac{(4\alpha)^4}{1-\alpha}\left(\frac{1}{1+3\alpha}\frac{P}{P^\circ}\right)^3$$

   La loi d'action de masse donne donc :

   $$\boxed{K^\circ = \frac{(4\alpha)^4}{1-\alpha}\left(\frac{1}{1+3\alpha}\frac{P}{P^\circ}\right)^3}$$

---

5. Pour quelle Température T_1 a-t-on $\alpha = 0,05$ à l'équilibre sous $p = 1\,\mathrm{bar}$? Pour quelle Température T_2 a-t-on $\alpha = 0,95$ à l'équilibre sous $p = 1\,\mathrm{bar}$?

   Réponse :
   A l'aide de la relation précédente, peut déterminer K° à partir de α.
   On utilise ensuite les relations $\Delta_r G^\circ = -RT\ln K^\circ$ et $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ pour obtenir T :

   $$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ - R\ln(K^\circ)}$$

   Applications numériques :
   • $\alpha = 0.05 \Rightarrow K^\circ = 1{,}11 \times 10^{-3} \Rightarrow \boxed{T_1 = 336\,\mathrm{K}}$
   • $\alpha = 0.95 \Rightarrow K^\circ = 1{,}11 \times 10^{-3} \Rightarrow \boxed{T_1 = 419\,\mathrm{K}}$

Données numériques :
• Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-}1}$
• Données thermodynamiques à 298 K :

	$Ni(CO)_{4(g)}$	$CO_{(g)}$	$Ni(s)$
$\Delta_f H^0$ ($\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$)	-602	-111	0
S_m^0 ($\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$)	409	198	30