

E3A Chimie PC 2006 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Jérôme Stélandre (Professeur agrégé) ; il a été relu par Mickaël Profeta (Professeur en CPGE) et Alexandre Hérault (Professeur en CPGE).

Ce sujet s'intéresse à la chimie de l'élément nickel et se compose de trois parties largement indépendantes. Il est dans l'ensemble très classique et ne présente pas de difficultés majeures.

- Dans la première partie, on effectue une analyse thermodynamique de l'oxydation en voie sèche de différents métaux, et du nickel en particulier, via les courbes d'Ellingham, l'affinité chimique et la prévision de l'évolution d'une réaction.
- La deuxième partie développe la modélisation microscopique de l'oxydation d'une plaque de nickel, grâce essentiellement à une utilisation classique de la cristallographie. Elle commence par des questions de thermodynamique sur les grandeurs de réaction et s'achève sur des considérations cristallographiques d'adhérence des oxydes sur une surface métallique.
- Dans la troisième partie, deux synthèses de médicaments utilisant le nickel sont présentées ; les questions font appel à une bonne partie du programme. La recherche d'isomères de constitution et l'interprétation de spectres IR et RMN complète l'étude de synthèses organiques utilisant des réactions variées.

Le sujet aborde la quasi-totalité du programme de chimie à travers des questions souvent proches du cours. Il constitue ainsi un bon moyen de s'assurer que l'essentiel du programme de chimie est assimilé.

INDICATIONS

Première partie

- A.3 Faire attention à l'état physique du nickel.
- A.6 Utiliser l'indication de l'énoncé sur la composition de l'air.
- A.8 De nombreux métaux s'oxydent à température ambiante. On en déduit que l'enthalpie standard de réaction, $\Delta_r G^\circ$, est très négative, ce qui permet de vérifier qu'on a une pression d'équilibre très faible.
- A.9 Connaître des exemples de passivation.

Deuxième partie

- B.2.c Trouver la relation entre le rayon atomique et le paramètre de maille.
- B.3.a Une maille élémentaire ne contient qu'un seul motif.
- B.3.b Attention à ne pas confondre le paramètre de maille a_1 et a .
- B.4 Ne pas hésiter à faire une représentation du plan de contact de deux atomes de nickel adjacents avec O_{ad} .
- B.6.a Dans le calcul du rapport de Pilling-Bebworth, il faut se ramener à une mole de l'élément métallique dans l'oxyde, soit un oxyde de formule MO_λ .

Troisième partie

- C.1.b [**B**] est le réactif d'une saponification et possède le même nombre d'insaturations que [**C**].
- C.2.b $AlCl_3$ est un catalyseur acide de Lewis.
- C.3 La formule brute de [**G**] permet de choisir entre la fonction acide ou cétone pouvant être réduite.
- D.1.a La molécule présente un plan de symétrie.

A. ÉTUDE DE LA RÉACTION D'OXYDATION D'UN MÉTAL

A.1 La variance représente le nombre de paramètres intensifs indépendants permettant de définir l'état d'équilibre du système, c'est-à-dire le nombre de paramètres intensifs qui doivent être fixés pour déterminer complètement l'état du système à l'équilibre. Pour ce système, on a :

- 2 paramètres physiques : pression et température ;
- $N = 3$ constituants physico-chimiques : le métal M, le dioxygène O_2 et l'oxyde, reliés par $R = 1$ réaction chimique, soient deux constituants physico-chimiques indépendants ;
- $\varphi = 3$ phases : le métal solide, l'oxyde solide et la phase gazeuse.

La variance est alors (formule de Gibbs) :

$$v = (N - R) + 2 - \varphi = (3 - 1) + 2 - 3 = 1$$

L'équilibre est dit **monovariant**. Il suffit de fixer un seul paramètre intensif (par exemple la pression ou la température) pour déterminer complètement l'état du système à l'équilibre.

A.2 Dans l'approximation d'Ellingham, on considère que l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction ne dépendent pas de la température. Elle est acceptable sur des intervalles de température assez importants, tant qu'aucun constituant ne change d'état.

Dans ce cas, l'enthalpie libre standard de réaction peut alors s'écrire :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$\Delta_r G^\circ$ varie linéairement avec la température : la droite représentative de $\Delta_r G^\circ$ en fonction de T a pour ordonnée à l'origine $\Delta_r H^\circ$ et pour pente $-\Delta_r S^\circ$.

Un changement de pente correspond au changement de phase d'un des constituants de la réaction ; en effet, l'entropie standard d'une espèce chimique dépend de son état physique.

A.3 Entre 298 K et 1725 K, le nickel et son oxyde sont solides ; la réaction d'oxydation du nickel s'écrit :



On a alors (loi de Hess) :

$$\Delta_r H_1^\circ = 2 \Delta_f H_{\text{NiO}_{(s)}}^\circ - 2 \Delta_f H_{\text{Ni}_{(s)}}^\circ - \Delta_f H_{\text{O}_{2(g)}}^\circ = -489,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

et
$$\Delta_r S_1^\circ = 2 S_{\text{NiO}_{(s)}}^\circ - 2 S_{\text{Ni}_{(s)}}^\circ - S_{\text{O}_{2(g)}}^\circ = -189 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

d'où

$$\Delta_r G_1^\circ = -489,2 + 0,189 T \quad \text{en kJ.mol}^{-1}$$

Entre 1725 K et 2200 K, le nickel est liquide et son oxyde est solide ; la réaction est alors :



Cette réaction (2) est la somme de la réaction (1) et de la réaction de solidification du nickel (3) :



On en déduit,

$$\Delta_r H_2^\circ = \Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_3^\circ = \Delta_r H_1^\circ - 2 \Delta_{\text{fus}} H_{\text{Ni}_{(s)}}^\circ = -524,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

et
$$\Delta_r S_2^\circ = \Delta_r S_1^\circ + \Delta_r S_3^\circ = \Delta_r S_1^\circ - 2 \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{Ni}_{(s)}}^\circ}{T_{\text{fus}, \text{Ni}_{(s)}}} = -209 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Ainsi

$$\Delta_r G_2^\circ(T) = -524,4 + 0,209 T \quad \text{en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On trace les portions de droites obtenues sur le diagramme d'Ellingham fourni par l'énoncé et reproduit à la fin de cette partie.

A.4 On étudie ici l'influence de facteurs d'équilibre comme la température ou la pression sur le déplacement de l'équilibre (1). De manière générale, toute modification fait évoluer le système dans le sens qui s'oppose à cette modification :

- Influence de la température : d'après la loi de Van't Hoff, une augmentation de température à pression constante entraîne un déplacement de l'équilibre (1) dans le sens endothermique (c'est-à-dire dans le sens qui s'oppose à l'augmentation de température). Comme l'enthalpie standard de la réaction d'oxydation est négative, la réaction est exothermique ; une augmentation de température déplace donc la réaction dans le sens de la formation du métal à partir de l'oxyde.
- Influence de la pression : d'après la loi de Le Chatelier, une augmentation de pression à température constante déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du volume total du système, donc dans le sens de la consommation de gaz, ce qui correspond à la formation de l'oxyde à partir du métal.

A.5 Pour les deux pressions partielles demandées, on trouve les équations suivantes :

$$P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar} \quad \text{soit} \quad RT \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} = -13,4 T \quad \text{en J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$P_{\text{O}_2} = 10^{-10} \text{ bar} \quad \text{soit} \quad RT \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} = -191,3 T \quad \text{en J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A.6 Pour la réaction d'oxydation du nickel, l'affinité chimique s'écrit sous la forme :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G^\circ - RT \ln \frac{a_{\text{NiO}_2}}{a_{\text{Ni}} a_{\text{O}_2}} = -\Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}$$

Si la pression partielle de O_2 est égale à 10^{-10} bar, l'activité des solides étant égale à 1, on trouve :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G^\circ - 0,1913 T \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

L'affinité chimique change de signe quand $\Delta_r G^\circ = RT \ln(P_{\text{O}_2}/P^\circ)$, c'est-à-dire à l'intersection entre la droite représentative de $\Delta_r G^\circ$ et la droite représentative de $RT \ln(P_{\text{O}_2}/P^\circ)$, soit approximativement pour 1290 K.

Si $\mathcal{A} > 0$, la réaction se fait du métal vers l'oxyde. Le métal est par conséquent oxydé sous une pression partielle en O_2 de 10^{-10} bar pour $T < 1290$ K. Au contraire, le métal n'est pas oxydé pour une température inférieure à 1290 K dans les mêmes conditions.