

Corrigé avec barème IE3 : c'est nickel !

Exercice 1 : l'or blanc	
1)	① Liquide (Au+Ni) ; ② Liquide (Au+Ni)+Solide (Au+Ni) ; ③ Solide (Au+Ni) ; ④ α (sat) (Au+Ni) + β (sat) (Au+Ni) ; Liquidus ; Solidus ; Démixtion à l'état solide ; variance nulle aux température de fusion des corps purs ($v=1+1-2=0$) et au point singulier ($v=2+1-1-2=0$ (1 relation particulière car les phases solide et liquide ont la même composition à l'équilibre))
2)	<p>Rupture de pente ou pas rupture de pente lors du passage de la zone 3 à 4 ? That is a good question Ne pas pénaliser (mais exiger la température)</p>
3)	Mélange initial de composition 60% massique de Ni à 110°C : 1 liquide à 40% massique de Ni et 1 solide à 70 % massique de Ni

	<p>Règle des moments chimiques : $(0,60-0,40).m_L=(0,70-0,60).m_S$ $m_L=333 \text{ g}$ et $m_S=667 \text{ g}$</p> <p>Solide : $m_{Ni} = 0,70 \times 667 = 467 \text{ g}$ et $n_{Ni} = 467/58,7 = 7,95 \text{ mol}$; $m_{Au} = 0,30 \times 667 = 200 \text{ g}$ et $n_{Au} = 200/196,9 = 1,01 \text{ mol}$ $n_S = 7,95 + 1,01 = 8,96 \text{ mol}$</p> <p>Liquide : $m_{Ni} = 0,40 \times 333 = 133 \text{ g}$ et $n_{Ni} = 133/58,7 = 2,27 \text{ mol}$; $m_{Au} = 0,60 \times 333 = 200 \text{ g}$ et $n_{Au} = 200/196,9 = 1,01 \text{ mol}$ $n_L = 2,27 + 1,01 = 3,28 \text{ mol}$</p> <p>Compositions molaires : Solide : 0,89 en Ni ; Liquide 0,69 en Ni</p>	
4.a)	<p>En refroidissant à 1100°C, on récupère 667 g de solide à 70% massique en Ni. On le fond entièrement puis on le refroidit à 1200°C. On récupère un solide à 80% massique en Ni et un liquide à $55,5\%$ en Ni. Règle des moments chimiques : $(0,70-0,55)m_L=(0,80-0,70)m_S$ $m_L=267 \text{ g}$ et $m_S=400 \text{ g}$ Le solide est de plus en plus riche en Ni mais la masse de solide diminue</p>	
4.b)	<p>Impossible de récupérer tout le nickel pur. A la fin, il reste aussi un solide à $x_{Ni}=0,15$. Tout l'or (400 g) est dans ce mélange de variance nulle : $0,85=400/(400+m_{Ni})$; $m_{Ni}=71 \text{ g}$ Masse de nickel pur : $m_{Ni} = 600 - 71 = 529 \text{ g}$</p>	
4.c)	Cristallisation fractionnée	
5)	<p>On veut $x_{Ni}=0,05$</p> <p>soit $x_{Au}=0,95$; on a donc : $0,95 = (m_{Au}+400)/(1000+m_{Au})$, soit $m_{Au} = 11 \text{ kg}$</p>	
6.a)	Fragilité liée à une mauvaise cohésion interfaciale entre les domaines riches en or et riches en Ni	
6.b)	Il faut que $x_{Ni} < 0,2$	
1)	<p>En considérant $\Delta_r H_T^0 \cong \Delta_r H_{298}^0$ et $\Delta_r S_T^0 \cong \Delta_r S_{298}^0$: $\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0$ Avec $\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f \bar{H}_{298}^0 (Ni(CO)_{4(g)}) - \Delta_f \bar{H}_{298}^0 (Ni_{(s)}) - 4 \times \Delta_f \bar{H}_{298}^0 (CO_{(g)})$ $\Delta_r H_{298}^0 = -602,3 - 0 - 4 \times (-110,5) = -160,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta_r S_{298}^0 = \bar{S}_{298}^0 (Ni(CO)_{4(g)}) - \bar{S}_{298}^0 (Ni_{(s)}) - 4 \times \bar{S}_{298}^0 (CO_{(g)})$ $\Delta_r S_{298}^0 = 410,1 - 29,9 - 4 \times 197,7 = -410,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ D'où $\Delta_r G_T^0 = -160,3 + 0,411 \times T$ en kJ.mol^{-1}</p>	
2)	<p>A $T = 316 \text{ K}$ équilibre de vaporisation : $Ni(CO)_4(l) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$ $\Delta_{vap} \bar{H}_{316}^0$ $T \leq 316 \text{ K}$: équilibre (a) $Ni_{(s)} + 4 CO_{(g)} \rightleftharpoons Ni(CO)_4(l)$ $\Delta_{ra} H_T^0$ $T \geq 316 \text{ K}$: équilibre (b) $Ni_{(s)} + 4 CO_{(g)} \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$ $\Delta_{rb} H_T^0$ $\Delta_{vap} \bar{H}_{316}^0 = \Delta_{rb} H_T^0 - \Delta_{ra} H_T^0$ Pour $T \leq 316 \text{ K}$: $\Delta_r G_T^0 = -190,4 + 0,508.T$ (en kJ.mol^{-1}, avec T en K), donc $\Delta_r H_T^0 \cong \Delta_r H_{298}^0 = -190,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ avec $Ni(CO)_{4(l)}$ et on a calculé en 2) $\Delta_r H_T^0 \cong \Delta_r H_{298}^0 = -160,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ avec $Ni(CO)_{4(g)}$. $\Delta_{vap} \bar{H}_{316}^0 = \Delta_{rb} H_T^0 - \Delta_{ra} H_T^0 = -160,3 + 190,4 = 30,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$</p>	
3)	<p>$V = N - r - r' + n - \phi = 3 - 1 - 0 + 1$ ($P = 1 \text{ bar}$, seule T non fixée) - $2 = 1$ Si l'on fixe T en plus de P alors le système est parfaitement défini. Or $K_T^0 = \frac{P_{Ni(CO)_4} P^{0,3}}{P_{CO}^4}$ et $P_{tot} = P_{CO} + P_{Ni(CO)_4}$ donc si T est fixée, K_T^0 est déterminée, et si $P_{tot} = 1 \text{ bar}$, il est possible de</p>	

	déterminer P_{CO} et $P_{Ni(CO)_4}$ (système de 2 équations à deux inconnues).																																			
4)	Pour que $Ni(CO)_4$ soit en phase gaz, il faut que $T > 316$ K. Cependant $\Delta_r G_T^0 < 0$ donc la réaction est exothermique et est défavorisée lorsque la température augmente. Il faut donc choisir une température > 316 K mais peu élevée.																																			
5)	$r = x/n_0$ <table border="1" style="margin-left: 20px;"> <thead> <tr> <th></th> <th>Ni(s)</th> <th>+</th> <th>4 CO(g)</th> <th>\rightleftharpoons</th> <th>Ni(CO)₄ (g)</th> <th>$n_{(g) \text{ tot}}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>t=0</td> <td>n_0</td> <td></td> <td>$4 n_0$</td> <td></td> <td>0</td> <td></td> </tr> <tr> <td>t_{eq}</td> <td>$n_0 - x$</td> <td></td> <td>$4(n_0 - x)$</td> <td></td> <td>x</td> <td>$4n_0 - 3x$</td> </tr> <tr> <td>r = x/n₀</td> <td>$n_0(1-r)$</td> <td></td> <td>$4 n_0 (1-r)$</td> <td></td> <td>r n₀</td> <td>$n_0 (4-3r)$</td> </tr> <tr> <td>P_i</td> <td>-</td> <td></td> <td>$\frac{4(1-r)}{(4-3r)} \cdot P$</td> <td></td> <td>$\frac{r}{(4-3r)} \cdot P$</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $K_T^0 = \frac{P_{Ni(CO)_4} P^{0^3}}{P_{CO}^4} = \frac{r(4-3r)^3 \times P^{0^3}}{256(1-r)^4 \times (P)^3}$		Ni(s)	+	4 CO(g)	\rightleftharpoons	Ni(CO) ₄ (g)	$n_{(g) \text{ tot}}$	t=0	n_0		$4 n_0$		0		t _{eq}	$n_0 - x$		$4(n_0 - x)$		x	$4n_0 - 3x$	r = x/n ₀	$n_0(1-r)$		$4 n_0 (1-r)$		r n ₀	$n_0 (4-3r)$	P _i	-		$\frac{4(1-r)}{(4-3r)} \cdot P$		$\frac{r}{(4-3r)} \cdot P$	
	Ni(s)	+	4 CO(g)	\rightleftharpoons	Ni(CO) ₄ (g)	$n_{(g) \text{ tot}}$																														
t=0	n_0		$4 n_0$		0																															
t _{eq}	$n_0 - x$		$4(n_0 - x)$		x	$4n_0 - 3x$																														
r = x/n ₀	$n_0(1-r)$		$4 n_0 (1-r)$		r n ₀	$n_0 (4-3r)$																														
P _i	-		$\frac{4(1-r)}{(4-3r)} \cdot P$		$\frac{r}{(4-3r)} \cdot P$																															
6)	Par ailleurs, à l'équilibre : $\Delta_r G_T^P = \Delta_r G_T^0 + RT \ln K_T^0 = 0$ d'où $K_T^0 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_T^0}{RT}\right)$ avec $\Delta_r G_T^0 = -160,3 + 0,411 \times T$ Soit $K_{323}^0 = \exp\left(\frac{(160,3 - 0,411 \times 323) \cdot 10^3}{8,314 \times 323}\right) = 28509$ Or pour $r = 0,980$ on obtient $K_T^0 = 28496$, et pour $r = 0,981$ on obtient $K_T^0 = 34725$ on a bien $28496 < K_{323}^0 < 34725$ donc $0,980 < r < 0,981$																																			
7)	Le Chatelier : si CO est introduit en excès, l'équilibre sera déplacé dans le sens de consommation de CO ie sens direct : le rendement sera amélioré.																																			
8)	L'introduction d'un excès de Ni n'a pas d'influence sur l'équilibre : le nickel est seul dans sa phase																																			
9)	$K_{d573}^0 = \frac{1}{K_{573}^0} = \frac{1}{\exp\left(\frac{-\Delta_r G_{573}^0}{RT}\right)} = \exp\left(\frac{\Delta_r G_{573}^0}{RT}\right)$ avec $\Delta_r G_T^0 = -160,3 + 0,411 \times T$ Soit $K_{d573}^0 = \exp\left(\frac{(-160,3 + 0,411 \times 573) \cdot 10^3}{8,314 \times 573}\right) = 7,2 \cdot 10^6$ réaction quantitative																																			
A1	$Cd^{2+} + 2 HO^- \rightleftharpoons Cd(OH)_{2(s)}$																																			
A2	Précipitation lorsque $K_{s1} = [Cd^{2+}] \times [HO^-]^2 = [Cd^{2+}] \times K_e^2 / [H_3O^+]^2$ soit $pH = -\frac{1}{2} \log[Cd^{2+}] + pK_e - \frac{1}{2} pK_{s1} = 8$ ou $[H_3O^+] = ([Cd^{2+}] / K_{s1})^{0,5} \times K_e = 10^{-8}$ soit $pH = 8$ Il y aura donc précipité lorsque le pH sera supérieur ou égal à 8																																			
A3	pH = 6, pas de précipitation : $[Cd^{2+}] = 0,010$ mol/L = 10^{-2} mol/L pH ≥ 8 (précipitation): $[Cd^{2+}] = K_{s1} \times [HO^-]^2 = K_{s1} \times K_e^{-2} \times [H_3O^+]^2 = 10^{-14} \times [H_3O^+]^2$ soit $\log\{[Cd^{2+}]\} = 14 - 2 \text{ pH}$ pH = 8 $[Cd^{2+}] = 10^{-2}$ mol/L pH = 10 $[Cd^{2+}] = 10^{-6}$ mol/L pH = 12 $[Cd^{2+}] = 10^{-10}$ mol/L pH tel que $[Cd^{2+}] / 0,010 \leq 10\%$ soit $[Cd^{2+}] \leq 10^{-3}$ donc $K_{s1} \times K_e^{-2} \times [H_3O^+]^2 \leq 10^{-3}$ donc $[H_3O^+] \leq 10^{-1,5} \times K_{s1}^{-0,5} \times K_e$ soit $pH \geq 1,5 - 0,5 pK_{s1} + pK_e = 8,5$																																			
A4	si $pH < 8$ pas de précipité $Cd^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Cd_{(s)}$ si $pH \geq 8$ précipité $Cd(OH)_{2(s)} + 2 e^- \rightleftharpoons Cd_{(s)} + 2 OH^-$																																			
A5	si $pH < 8$ pas de précipité donc $[Cd^{2+}] = 0,010$ mol/L = 10^{-2} mol/L $E_1 \approx E_1^0 + \frac{1}{2} 0,06 \log[Cd^{2+}] = -0,40 - 0,06 = -0,46$ V indépendant du pH si $pH \geq 8$ précipitation donc $[Cd^{2+}] = K_{s1} / [HO^-]^2 = K_{s1} \times K_e^{-2} \times [H_3O^+]^2$ $E_1 \approx E_1^0 + 0,03 \log [Cd^{2+}] = E_1^0 + 0,03 (2 pK_e - pK_{s1}) - 0,06$ pH $E_1 \approx 0,02 - 0,06$ pH Rq : $pH = 8$ on retrouve bien $E_1 = -0,46$ V (continuité des valeurs)																																			

B6	<p>$pK_{s2} > pK_{s1}$ donc $K_{s2} < K_{s1}$ donc Ni^{2+} moins soluble que Cd^{2+}, donc encore plus de précipité (donc moins d'ions libres) que dans la question A3 Donc Ni [II] très majoritairement sous forme d'hydroxyde précipité</p>
B7	<p>$E_2 \approx E_2^\circ + \frac{1}{2} 0,06 \log\{1/[HO^-]^2\}$ $E_2 \approx E_2^\circ - 0,06 \log\{[HO^-]\} = E_2^\circ - 0,06 \log\{K_e/[H_3O^+]\}$ $E_2 \approx E_2^\circ + 0,06 pK_e - 0,06 pH$ $E_2 \approx 1,02 - 0,06 pH$</p>
C8	<p>$pH = pK_e - \log[HO^-] = 14 - 2 = 12$ $E_1 \approx 0,02 - 0,06 pH = -0,70 V$ $E_2 \approx 1,02 - 0,06 pH = 0,30 V$</p>
C9	<p>L'électrode 2 (Ni_2O_3/Ni^{2+}) est le pôle positif de l'accu f.e.m = $E_2 - E_1 = 0,30 - (-0,70) = 1,00 V$ indépendant du pH (si $pH > 10$) donc de la concentration en potasse car : $E_2 - E_1 = 1,02 - 0,06 pH - 0,02 + 0,06 pH = 1,00 V$</p>
C10	<p>En milieu très basique (ici pH 12), les espèces (très) majoritaires des métaux [II] sont les hydroxydes solides: $Ni_2O_{3(s)} + Cd_{(s)} + 3 H_2O \rightleftharpoons 2 Ni(OH)_{2(s)} + Cd(OH)_{2(s)}$ <i>Ne pas accepter $Ni_2O_{3(s)} + Cd_{(s)} + 3 H_2O \rightleftharpoons 2 Ni^{2+} + Cd^{2+} + 6 HO^-$</i></p> <p>Pas de pont salin car les réactifs sont solides donc pas de variation du nombre d'ions dans la solution (il faut seulement une jonction électrique pour faire circuler les e^-)</p>
C11	<p>$Q = i t = 0,01 \times 3 \times 3600 = 108 C$ Il faut consommer 2 moles d'e^- pour consommer 1 mole de Ni_2O_3 Soit $n_{Ni_2O_3} = \frac{Q}{2F}$ et $m_{Ni_2O_3} = M_{Ni_2O_3} \times \frac{Q}{2F}$ avec $M_{Ni_2O_3} = 165,4 g.mol^{-1}$ AN : $m_{Ni_2O_3} = 0,0926 g \approx 93 mg$</p>