



## Concours Technologie

### Correction de l'épreuve de Chimie

#### Partie I : Éléments d'atomistique : (2,25 points).

0,25 I-1) a)  $_{28}\text{Ni} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$ .

0,25 I-1) b) Position du nickel dans la classification périodique : 4<sup>ème</sup> période, 10<sup>ème</sup> colonne.

0,50 I-2)  $Z(\text{K}) = 28 - 9 = 19$  ;  $Z(\text{Kr}) = 28 + 8 = 36$ .

0,50 I-3) Dans une période, le rayon diminue quand Z augmente ; Ni et K appartiennent à la même période :  $R(\text{K}) > R(\text{Ni})$ .

0,50 Dans une colonne, le rayon augmente avec Z ; Rb et K appartiennent à la même colonne :  $R(\text{Rb}) > R(\text{K})$ .

0,25 d'où :  $R(\text{Rb}) > R(\text{K}) > R(\text{Ni})$ .

#### Partie II : Structure métallique du nickel : (3,0 points).

0,50 II-1) a)  $\rho = \frac{M}{V_{\text{mol}}} = \frac{58,7}{6,57} = 8,93 \text{ g.cm}^{-3}$ .

0,50 II-1) b)  $\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot a^3}$  ;  $Z = \frac{\rho \cdot N_A \cdot a^3}{M} = \frac{N_A \cdot a^3}{V_{\text{mol}}} = 4$  : mode CFC.

0,25 II-2)  $R(\text{Ni}) = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 1,24 \text{ Å}$ .

0,25 II-3) Condition de diffraction :  $2 d_{(111)} \sin \theta = \lambda$ .

0,25 Distance interréticulaire :  $d_{(111)} = \frac{a}{\sqrt{3}}$ .

0,25 Angle  $\theta$  :  $\theta = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2 \times d_{(111)}}\right) = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2 \times \frac{a}{\sqrt{3}}}\right) = 22,26^\circ$ .

0,25 II-4) a) Le nichrome est un **alliage de substitution** car les rayons des deux métaux sont assez proches.

0,50 II-4) b)  $x_{\text{Cr}} = \frac{n_{\text{Cr}}}{n_{\text{Cr}} + n_{\text{Ni}}} = \frac{w_{\text{Cr}}/M_{\text{Cr}}}{(w_{\text{Cr}}/M_{\text{Cr}}) + (w_{\text{Ni}}/M_{\text{Ni}})} = \frac{18,13/51,99}{(18,13/51,99) + (81,87/58,69)} = 0,199$ .

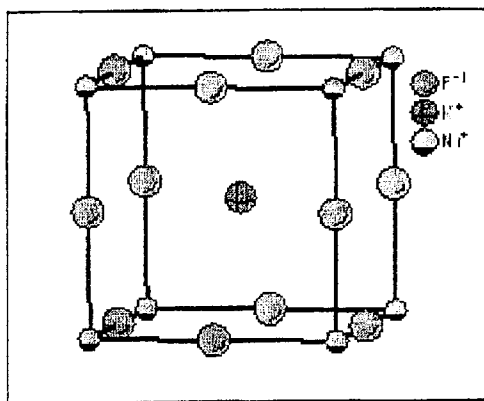
0,25 La formule du nichrome est donc :  $\text{Ni}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}$ .



#### Partie III : Structure d'un fluorure mixte de potassium et de nickel : (4,0 points).

0,50 III-1) a) Coordonnées réduites des anions :  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$  ;  $(0, \frac{1}{2}, 0)$  et  $(0, 0, \frac{1}{2})$ .

**0,50** III-1) b) Représentation en perspective de la maille et son contenu :



**0,25** III-2)  $n(K^+) = 1 \times 1 = 1$  ;  $n(Ni^{2+}) = 8 \times \frac{1}{8} = 1$  et  $n(F^-) = 12 \times \frac{1}{4} = 3$  donc la formule chimique de ce fluorure est **KNiF<sub>3</sub>**.

**0,25** Nombre de groupements formulaires par maille : **1**.

**0,25** III-3) La neutralité électrique impose que le degré d'oxydation du **nickel** soit **+II**.

**0,50** III-4)  $K^+/F^- = 12$  et  $Ni^{2+}/F^- = 6$ .

**1,00** III-5) Si la structure ionique étudiée était idéale, on aurait :

$$R_{Ni^{2+}} + R_{F^-} = \frac{a}{2} \text{ et } R_{K^+} + R_{F^-} = \frac{a}{\sqrt{2}} ; a \text{ étant le paramètre théorique de la maille,}$$

soit :  $[R_{K^+} + R_{F^-}] = \sqrt{2} [R_{Ni^{2+}} + R_{F^-}]$ . Cette relation n'est pas vérifiée donc la **structure** étudiée **n'est pas idéale**.

**Autre méthode** : on peut déterminer de deux manières indépendantes le paramètre de la maille :  $a_1 = 2(R_{Ni^{2+}} + R_{F^-}) = 4,10 \text{ \AA}$  et  $a_2 = \sqrt{2}(R_{K^+} + R_{F^-}) = 3,80 \text{ \AA}$  et conclure que la structure n'est pas idéale.

**0,25** III-6) a)  $d = d_{F-F} = 2,83 \text{ \AA} = \frac{a_{exp}}{\sqrt{2}}$  ; d'où :  **$a_{exp} = 4,00 \text{ \AA}$** .

**0,50** III-6) b)  $C = \frac{\frac{4}{3}\pi (R_{K^+}^3 + R_{Ni^{2+}}^3 + 3 R_{F^-}^3)}{a^3} = \mathbf{0,67}$ .

#### **Partie IV : Diagramme binaire KF-NiF<sub>2</sub> : (3,5 points).**

IV-1) a)

**0,25** Formule de C<sub>1</sub> : % mol de NiF<sub>2</sub> = 33,3 → C<sub>1</sub> de formule (KF)<sub>2</sub>(NiF<sub>2</sub>) ≡ **K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>**.

**0,25** Formule de C<sub>2</sub> : % mol de NiF<sub>2</sub> = 50 → C<sub>2</sub> de formule (KF)(NiF<sub>2</sub>) ≡ **KNiF<sub>3</sub>**.

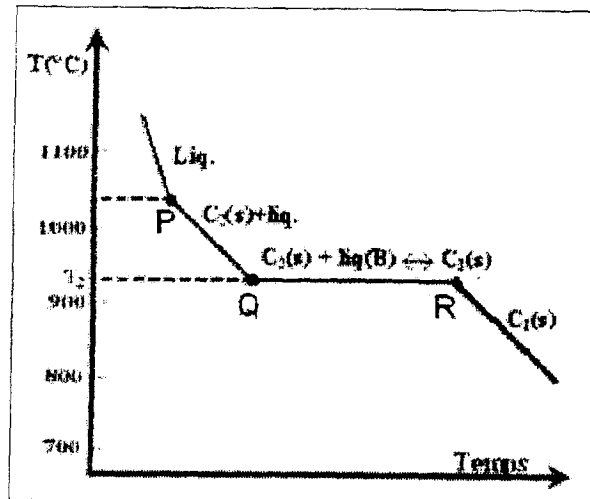
**0,25** IV-1) b) C<sub>1</sub> à fusion **non congruente** et C<sub>2</sub> à fusion **congruente**.

**1,00** IV-2) Indexation : **I** : C<sub>2</sub>(s) + liq. ; **II** : C<sub>1</sub>(s) + liq. ; **III** : C<sub>1</sub>(s) + KF(s) et **IV** : C<sub>1</sub>(s) + C<sub>2</sub>(s).

**0,50** IV-3) À la température T<sub>1</sub>, on a l'équilibre **eutectique** : **liq(A) ⇌ KF(s) + C<sub>1</sub>(s)**.

**0,50** À la température T<sub>2</sub>, on a l'équilibre **péritectique** : **liq(B) + C<sub>2</sub>(s) ⇌ C<sub>1</sub>(s)**.

**0,75** IV-4) Courbe de refroidissement du mélange de composition molaire 33,3% en NiF<sub>2</sub>:



P : apparition du premier cristal de  $C_2$  ;  
 Q : apparition du premier cristal de  $C_1$  ;  
 R : disparition simultanée de  $C_2$  et du liquide.

Barème : allure : 0,25 ; indexation : 0,50.

### Partie V : Diagramme d'Ellingham : (3,25 points).

0,25 V-1)  $\Delta_r G_1^0(T)$  en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ .

0,50 V-2)  $\Delta_r G_2^0(T) = -544,2 + 0,145 \times T$  ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )

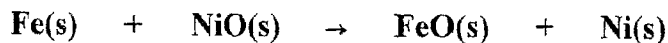
0,50 V-3) À  $T = 800 \text{ K}$ , pour le **nickel** :  $p_{\text{O}_2}^{\text{eq.}} = p_{\text{C}}(\text{Ni}) = p^0 \exp \left[ \frac{\Delta_r G_1^0(T)}{RT} \right] = 3,94 \cdot 10^{-20} \text{ bar}$  ;

pour le **fer** :  $p_{\text{O}_2}^{\text{eq.}} = p_{\text{C}}(\text{fer}) = p^0 \exp \left[ \frac{\Delta_r G_2^0(T)}{RT} \right] = 1,15 \cdot 10^{-28} \text{ bar}$ .

0,25 Les deux pressions de corrosion sont très inférieures à la pression du dioxygène dans l'air ( $p_{\text{O}_2}^{\text{air}} = 0,2 \text{ bar}$ ) : le nickel et le fer **ne sont pas stables** dans l'air.

0,50 V-4) Les expressions  $\Delta_r G^0 = f(T)$  montrent que la droite du couple FeO/Fe est en dessous de celle du couple NiO/Ni ; donc le **fer est susceptible de réduire l'oxyde de nickel**,

0,50 d'où la réaction spontanée :



0,50 V-5) a) Quantité de chaque solide dans le système à l'état final :

	Fe(s)	NiO(s)	FeO(s)	Ni(s)
$t = 0$	0,1	0,2	0	0
$t_{\text{final}}$	0	0,1	0,1	0,1

Le fer est le réactif en défaut, donc :

$$n_{\text{Fe}} = 0 \text{ mol} ; n_{\text{NiO}} = n_{\text{FeO}} = n_{\text{Ni}} = 0,1 \text{ mol}.$$

0,25 V-5) b) La pression de dioxygène à l'équilibre est fixée par la couple NiO/Ni :

$$p_{\text{O}_2}^{\text{eq.}} = p_{\text{C}}(\text{Ni}) = p^0 \exp \left[ \frac{\Delta_r G_1^0(T)}{RT} \right] = 3,94 \cdot 10^{-20} \text{ bar} \text{ (valeur calculée à la question V-3).}$$

### Partie VI : Diagramme potentiel-pH simplifié du nickel : (4,0 pts).

0,75 VI-1) pH de début de précipitation de  $\text{Ni(OH)}_2(\text{s})$  :

$$\text{pH}_{\text{lim}} = \text{pK}_e - \frac{1}{2}(\text{pK}_s + \log C_{\text{tra.}}) = 7.$$

Le premier grain de l'hydroxyde apparaît à  $\text{pH}_{\text{lim.}} = 7$ .

**VI-2) Demi-équations de réactions et potentiels en fonction du pH des quatre couples redox :**

**0,25** Couple (1)  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni(s)} : \text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni(s)} ; E_1 = E_1^0 + 0,03 \cdot \log C_{\text{tra.}} = -0,30 \text{ V}.$

**0,25** Couple (2)  $\text{Ni(OH)}_2(\text{s})/\text{Ni(s)} : \text{Ni(OH)}_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni(s)} + 2 \text{H}_2\text{O} ;$

$$E_2 = E_2^0 - 0,06 \text{ pH} = 0,12 - 0,06 \text{ pH} \quad (E_2^0 \text{ déterminé par continuité entre } E_1 \text{ et } E_2 \text{ à } \text{pH} = 7).$$

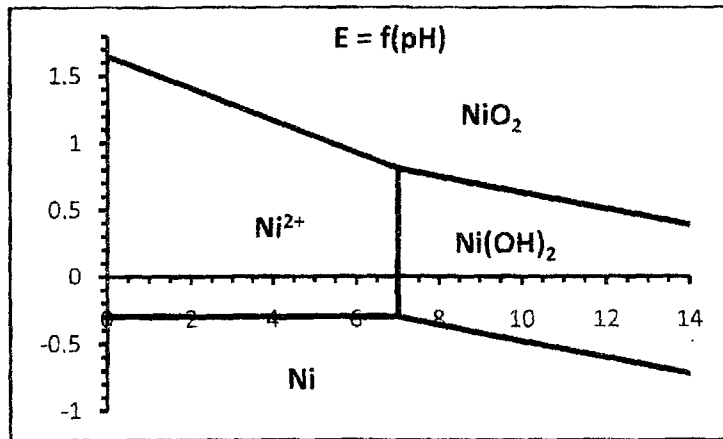
**0,25** Couple (3)  $\text{NiO}_2(\text{s})/\text{Ni}^{2+} : \text{NiO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} ;$

$$E_3 = E_3^0 - 0,03 \log C_{\text{tra.}} - 0,12 \text{ pH} = 1,65 - 0,12 \text{ pH}.$$

**0,25** Couple (4)  $\text{NiO}_2(\text{s})/\text{Ni(OH)}_2(\text{s}) : \text{NiO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_2(\text{s}) ;$

$$E_4 = E_4^0 - 0,06 \text{ pH} = 1,23 - 0,06 \text{ pH} \quad (E_4^0 \text{ déterminé par continuité entre } E_3 \text{ et } E_4 \text{ à } \text{pH} = 7).$$

**1,00** **VI-3) Diagramme potentiel-pH :**



**0,50** **VI-4) a)**  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} = -0,06 \text{ pH} ;$

À  $\text{pH} = 1$ ,  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,06 \text{ V} > E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni(s)}} = -0,30 \text{ V}$  : le nickel est oxydé en  $\text{Ni}^{2+}$  selon la réaction :  $\text{Ni(s)} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2(\text{g}).$

**0,50** À l'équilibre, les deux potentiels sont égaux :  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni(s)}}$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + 0,03 \log [\text{Ni}^{2+}] ;$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = 0,03 \log \frac{[\text{Ni}^{2+}] \cdot p_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} = 0,03 \log K^0 ;$$

$$K^0 = 10^{\frac{-E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0}{0,03}} = 10^8.$$

**0,25** **VI-4) b)** La corrosion du nickel ne se produit pratiquement pas : il s'agit d'un **blocage cinétique**.