Concours National Commun (CNC), Maroc

# Session 2005, filière PSI

## Chimie

Durée : 3 heures

### Ce que traite le sujet

- 1ère partie : Structure électronique
- 2ème partie : Propriétés cristallographiques
- 3ème partie : Métallurgie du nickel
- 4ème partie : Le nickel en solution aqueuse

**Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.**

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/cnc/psi/2005/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

ROYAUME DU MAROC

Ministère de l'Éducation Nationale, de l'Enseignement Supérieur,
de la Formation des Cadres et de la Recherche Scientifique

Présidence du Concours National Commun
École Hassania des Travaux Publics
EHTP

# Concours National Commun d'admission aux Grandes Écoles d'Ingénieurs ou assimilées
# Session 2005

## ÉPREUVE DE CHIMIE

Filière **PSI**

Durée 3 heures

Cette épreuve comporte 6 pages au format A4, en plus de cette page de garde
L'usage de la calculatrice est *autorisé*

**L'énoncé de cette épreuve comporte 6 pages.**
**L'usage de la calculatrice est autorisé.**

*On veillera à une présentation claire et soignée des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les* références *des questions abordées.*

# Le Nickel

On se propose dans ce problème de passer en revue quelques aspects de la chimie du nickel. Aucune connaissance préalable de la chimie de cet élément n'est requise pour traiter le problème.

Les principaux minerais du nickel sont la *garniérite* de Nouvelle Calédonie et la *pyrrhotine nickelifère* du Canada. Nous commencerons par étudier quelques propriétés de la structure électronique du nickel puis cristallographique du nickel métallique et de son oxyde. Nous passerons ensuite à l'étude de la métallurgie de cet élément avant d'aborder quelques unes des ses applications relatives à la chimie des solutions.

*Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*

Dans les applications numériques, qui ne doivent pas être négligées, une attention particulière sera prêtée au nombre de chiffres à utiliser pour afficher les résultats. Ce nombre, qui dépend en général du niveau de précision recherché, ne doit en aucun cas dépasser le nombre de chiffres significatifs permis par les données. La valeur numérique de toute grandeur physique doit être accompagnée de son unité.

## Données utiles

- Données générales
  - Nombre d'AVOGADRO : $N_A = 6,022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$.
  - Charge élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19}\ \text{C}$.
  - Constante des gaz parfaits : $R \approx 8,314\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
  - $\dfrac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,06\ \text{V}$ à $T = 298\ \text{K}$, $F = N_A\, e$ désignant la constante de FARADAY et $\ln$ le logarithme népérien.
- Entropies standard absolues à 298 K (g : gaz, s : solide)

| | $O_{2\,(g)}$ | $C_{(s)}$ | $Ni_{(s)}$ |
|---|---|---|---|
| $S^\circ\ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$ | 205 | 6,0 | 30,0 |

- Masses molaires atomiques

| Élément | O | Ni |
|---|---|---|
| $M(\text{g.mol}^{-1})$ | 16,0 | 58,7 |

- Rayon ionique de $O^{2-}$ : $R(O^{2-}) = 140\ \text{pm}$.
- Masse volumique du nickel : $\rho(\text{Ni}) = 8,90 \times 10^3\ \text{kg.m}^{-3}$
- Constante d'acidité du couple $NH_4^+/NH_3$ en solution aqueuse à 298 K : $pK_a = 9,2$.

- Constantes d'acidité de l'acide éthylènediaminetétraacétique $H_4Y$ en solution aqueuse à 298 K

| $pK_{a,1}$ | $pK_{a,2}$ | $pK_{a,3}$ | $pK_{a,4}$ |
|---|---|---|---|
| 2,0 | 2,7 | 6,2 | 10,3 |

- Constantes de formation de complexes en solution aqueuse à 298 K :
  - $\log\beta([NiY]^{2-}) = \log\beta_a = 18,6$
  - $\log\beta_6([Ni(NH_3)_6]^{2+}) = \log\beta_b = 8,0$
- Potentiels standard d'oxydoréduction en solution aqueuse à 298 K

| Couple Oxydant / Réducteur | $Ni^{2+}/Ni$ | $Fe^{2+}/Fe$ |
|---|---|---|
| $E^\circ$ (V) | $-0,25$ | $-0,44$ |

- Règles de SLATER
  - Énergie (en eV) des orbitales de SLATER : $E = -13,6\left(\frac{Z^*}{n^*}\right)^2$.
  - $n$ est le nombre quantique principal et $n^*$ le nombre quantique apparent donné par le tableau ci-après :

| $n$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $n^*$ | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 3,7 | 4,0 | 4,2 |

  - $Z^* = Z - \sigma$ est le nombre atomique effectif et $\sigma$ la constante d'écran, somme de différentes contributions données par le tableau suivant :

| origine de l'électron considéré | contribution des autres électrons à la constante d'écran | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | couches $n' < n-1$ | couche $n' = n-1$ | couche $n' = n$ | | | couches $n' > n$ |
| | | | s, p | d | f | |
| s ou p | 1,00 | 0,85 | 0,35 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| d | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 0,35 | 0,00 | 0,00 |
| f | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 0,35 | 0,00 |

## 1ère partie
## Structure électronique

Le nickel a pour numéro atomique $Z = 28$.

**1.1.** Donner la configuration électronique du nickel dans l'état fondamental.

**1.2.** En déduire sa position (ligne et colonne) dans la table périodique des éléments. À quel bloc d'éléments appartient-il ? Comment s'appellent les éléments de ce bloc ?

**1.3.** On se propose de vérifier par le calcul que la configuration électronique proposée en 1.1., et notée par la suite Ni, est bien celle de l'état fondamental. Pour cela, on comparera son énergie avec celle de la configuration $[Ar]\,3d^{10}$ notée $Ni^*$, et ce en utilisant les règles de SLATER.

**1.3.1.** Donner l'expression de la différence d'énergie $\Delta E = E(Ni^*) - E(Ni)$ en fonction de l'énergie des orbitales atomiques $E_{3d}(Ni^*)$, $E_{3d}(Ni)$, et $E_{4s}(Ni)$.

**1.3.2.** En utilisant la méthode de SLATER calculer numériquement $E_{3d}(Ni^*)$, $E_{3d}(Ni)$ et $E_{4s}(Ni)$.

**1.3.3.** En déduire la valeur numérique de $\Delta E$. Commenter et conclure.

**1.4.** Quel est l'ion le plus courant du nickel ? Donner sa configuration électronique dans l'état fondamental.

## 2ème partie

## Propriétés cristallographiques

### 2.1. Structure cristallographique du nickel

Le nickel cristallise dans le système cubique à faces centrées.

**2.1.1.** Dessiner la maille élémentaire du nickel. Représenter l'un des plans de compacité maximum et indiquer l'ordre de succession de tels plans.

**2.1.2.** Combien la maille précédente contient-elle d'atomes de nickel ?

**2.1.3.** Calculer numériquement l'arrête $a$ de cette maille ainsi que le rayon métallique $R(\mathrm{Ni})$ du nickel.

**2.1.4.** Indiquer les positions des sites octaédriques et tétraédriques pour une telle structure. Préciser leur nombre dans une maille élémentaire.

**2.1.5.** Le cuivre donne des solutions solides avec le nickel. Sans faire de calculs supplémentaires, indiquer si ces solutions solides sont de substitution ou d'insertion. On donne $R(\mathrm{Cu}) = 128$ pm.

### 2.2. Cristallographie de l'oxyde de nickel

L'oxyde de nickel NiO présente une structure type NaCl de paramètre de maille $a' = 418$ pm.

**2.2.1.** Décrire cette structure et dessiner la maille élémentaire de l'oxyde de nickel. Quel est le type de réseau dessiné par les ions $\mathrm{Ni}^{2+}$ ?

**2.2.2.** En déduire le rayon ionique $R(\mathrm{Ni}^{2+})$ dans NiO ainsi que la masse volumique théorique $\rho_t$ de NiO.

**2.2.3.** En réalité l'oxyde de nickel est un oxyde non stœchiométrique de formule $\mathrm{Ni}_{1-x}\mathrm{O}$. Pour respecter la neutralité électrique du cristal, suite à l'apparition de $x$ lacunes de nickel, certains ions $\mathrm{Ni}^{2+}$ sont oxydés à l'état $\mathrm{Ni}^{3+}$ si bien que la formule chimique détaillée d'un tel cristal réel peut s'écrire :

$$\mathrm{Ni}_{\alpha}^{2+}\mathrm{Ni}_{\beta}^{3+}\mathrm{O}^{2-}\square_x$$

$\square$ représentant une lacune cationique.

**2.2.3.1.** En exprimant la neutralité électrique du cristal et la conservation de la matière pour le nickel, exprimer $\alpha$ et $\beta$ en fonction de $x$.

**2.2.3.2.** Calculer numériquement $x$, $\alpha$ et $\beta$ sachant que la masse volumique expérimentale du cristal réel d'oxyde de nickel vaut $\rho_e = 6789\ \mathrm{kg.m}^{-3}$. On admettra que le paramètre de maille $a'$ du cristal réel est le même que celui du cristal théorique.

## 3ème partie

## Métallurgie du nickel

**3.1.** Quelles sont les principales sources du nickel ?

Après différents traitements des minerais bruts, le nickel est obtenu sous forme d'oxyde NiO. On se propose d'étudier la possibilité de réduire l'oxyde de nickel à l'aide du carbone pour obtenir du nickel selon :

$$\mathrm{NiO_{(s)}} + \mathrm{C_{(s)}} \rightleftarrows \mathrm{Ni_{(s)}} + \mathrm{CO_{(g)}} \qquad (1)$$

Cette étude se fera dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM.

**3.2.** En quoi consiste l'approximation d'ELLINGHAM ?

**3.3.** La figure 1 donne le diagramme d'ELLINGHAM pour les deux systèmes rédox NiO/Ni et CO/C.

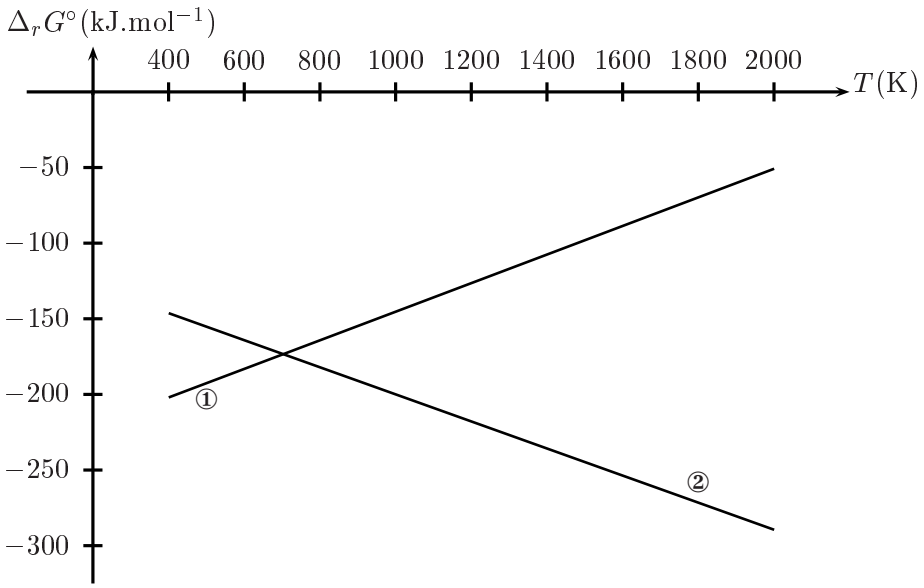



Figure 1: Diagramme d'ELLINGHAM pour les couples rédox NiO/Ni et CO/C tracé pour $\frac{1}{2}$ mole de dioxygène.

**3.3.1.** À quel couple rédox (NiO/Ni ou CO/C) est attribué chacun des segments de droite ① et ② ? Justifier la réponse.

**3.3.2.** Que représentent les segments de droite tracés pour chacun des deux couples rédox ?

**3.3.3.** À partir du diagramme, déterminer les enthalpies standard de formation $\Delta_r H_f^\circ(\mathrm{NiO})$ de NiO et $\Delta_r H_f^\circ(\mathrm{CO})$ de CO.

**3.3.4.** Déterminer de même les entropies standard absolues $S^\circ(\mathrm{NiO})$ de NiO et $S^\circ(\mathrm{CO})$ de CO.

**3.4.** On s'intéresse à la réaction (1) de réduction de l'oxyde de nickel par le carbone.

**3.4.1.** Quelle est la variance du système le plus général contenant NiO, C, Ni et CO et siège de l'unique réaction (1) ? Interpréter la valeur obtenue.

**3.4.2.** Quelle est la valeur de la température d'inversion $T_i$ de l'équilibre (1) ? Dans quel domaine de température doit-on travailler pour favoriser la réduction du nickel ? Justifier.

**3.4.3.** Dans l'industrie, la réduction du nickel s'effectue à la température $\theta = 1000\ ^\circ\mathrm{C}$. Calculer la constante $K^\circ$ de l'équilibre (1) et commenter la valeur obtenue.

# 4ème partie

# Le nickel en solution aqueuse

## 4.1. Dosage complexométrique

La détermination de la concentration molaire volumique $c_{\mathrm{Ni}}$ d'une solution aqueuse d'ions nickel II peut se faire par dosage complexométrique. Un tel dosage est effectué par une solution aqueuse de l'ion éthylène diaminetétraacétate, ou E.D.T.A., noté $\mathrm{Y}^{4-}$ dans la suite. L'acide éthylène diaminetétraacétate $\mathrm{H_4Y}$ est un tétraacide. Pour effectuer le dosage, on utilise une solution de sel disodique de l'E.D.T.A. noté $(2\,\mathrm{Na}^+, \mathrm{H_2Y}^{2-})$ de concentration molaire volumique $c_Y = 0,116\ \mathrm{mol.L}^{-1}$.

**4.1.1.** Quel est le domaine de stabilité de la forme $\mathrm{H_2Y}^{2-}$ ? Comment peut-on procéder au laboratoire, pour déterminer avec précision la concentration molaire volumique $c_Y$ du sel disodique ?

Pour repérer le point d'équivalence, on utilise la murexide, notée $Mu$, comme indicateur compléxométrique. Dans une solution de pH voisin de 12, cet indicateur, de couleur violet-pourpre, donne avec l'ion $\mathrm{Ni}^{2+}$ un complexe noté $[\mathrm{Ni}Mu]^{2+}$ de couleur orangée.

**4.1.2.** Comment peut-on fixer le pH de la solution à une valeur proche de la valeur nominale de 12 ?

Dans un bécher, on introduit $v_{\mathrm{Ni}} = 10,0\ \mathrm{mL}$ de la solution de $\mathrm{Ni}^{2+}$ de concentration $c_{\mathrm{Ni}}$ à déterminer puis un volume $v = 40\,\mathrm{mL}$ de solution d'ammoniac de concentration molaire volumique $2,0\ \mathrm{mol.L}^{-1}$ et enfin une pointe de spatule de murexide. La solution S ainsi préparée est limpide, l'hydroxyde de nickel $\mathrm{Ni(OH)_2}$ n'apparaissant pas dans ces conditions.

**4.1.3.** Pourquoi ajoute-t-on la solution d'ammoniac ?

**4.1.4.** Écrire les équations des deux réactions auxquelles participent les ions $\mathrm{Ni}^{2+}$ lors de la préparation de la solution S.

À l'aide d'une burette graduée, on ajoute progressivement la solution de $(2\,\mathrm{Na}^+, \mathrm{H_2Y}^{2-})$ de concentration molaire volumique $c_Y$ jusqu'au virage de la teinte de la solution de l'orangé au violet-pourpre obtenu pour un volume $v_e = 8,1\ \mathrm{mL}$. On admettra que dans les conditions de conduite de ce dosage, les teintes des espèces autres que $[\mathrm{Ni}Mu]^{2+}$ et $Mu$ sont *peu* intenses.

**4.1.5.** Écrire l'équation de réaction de dosage compte tenu de la valeur indicative du pH. Calculer la constante de cette réaction et commenter la valeur obtenue.

**4.1.6.** Écrire, de même, l'équation de la réaction justifiant le changement de teinte à l'équivalence. Quelles conditions de stabilité doit vérifier le complexe $[\mathrm{Ni}Mu]^{2+}$ ? Pourquoi ?

**4.1.7.** Déterminer la concentration molaire volumique de la solution de $\mathrm{Ni}^{2+}$.

## 4.2. Nickelage des pièces métalliques

Le nickelage des pièces métalliques en fer ou en acier, consiste à les revêtir d'une couche uniforme et résistante de nickel métallique. Il permet alors de protéger ces pièces de la corrosion. Deux procédés de nickelage sont utilisés dans la pratique : le nickelage chimique et le nickelage électrochimique.

### 4.2.1. Nickelage chimique

**4.2.1.1.** On plonge une lame de fer dans une solution aqueuse d'ions nickel $\mathrm{Ni}^{2+}$. Peut-on obtenir ainsi un dépôt de nickel métallique sur la lame de fer ? Calculer la constante d'équilibre de

la réaction correspondante.

Dans l'industrie, on prépare une solution en mélangeant une solution de chlorure de nickel $(Ni^{2+}, 2\ Cl^-)$ et une solution d'hypophosphite de sodium $(Na^+, H_2PO_2^-)$ de même concentration de $1,0\ mol.L^{-1}$. Le pH est amené à $4$ à l'aide d'une solution tampon adéquate.

**4.2.1.2.** Montrer qu'une réaction devrait se produire lors de la préparation de cette solution. Laquelle ? Écrire son équation. On donne le potentiel apparent à pH $= 4$ du couple $H_2PO_3^-/H_2PO_2^-$ : $E(H_2PO_3^-/H_2PO_2^-) = -0,75$ V.

**4.2.1.3.** La solution précédente est en réalité inerte. Proposer une explication à l'apparente inertie observée.

**4.2.1.4.** Dès qu'une lame de fer ou d'acier est introduite dans cette solution, elle se recouvre d'une couche de nickel très régulière et très résistante. Interpréter.

**4.2.1.5.** Proposer une solution tampon adéquate pour imposer un pH $\approx 4$.

### 4.2.2. Nickelage électrochimique

On se propose de réaliser un dépôt électrolytique de nickel sur une lame de fer à partir d'une solution d'ions $Ni^{2+}$ à $1,0\ mol.L^{-1}$. La solution utilisée a un pH $= 4,0$. Deux réactions sont observées à la cathode lors de cette opération. On note $E_c$ le potentiel cathodique et on donne la densité de courant total $j = 5,0\ A.dm^{-2}$. La surtension $\eta_{Ni}$ de dépôt du nickel est donnée par la loi de TAFEL :

$$\eta_{Ni} = -0,15 \log |j_{Ni}| - 0,31$$

Dans cette relation $\eta_{Ni}$ est exprimée en volt (V) et $j_{Ni}$ en ampère par décimètre carré ($A.dm^{-2}$). On admettra que la surtension, à courant nul, du couple $H^+/H_2$ est nulle sur le nickel.

**4.2.2.1.** Écrire les équations des deux réactions électrochimiques qui ont lieu à la cathode.

**4.2.2.2.** Rappeler la définition de la surtension cathodique relative au nickel. On pourra s'aider d'un schéma.

**4.2.2.3.** Tracer le graphe $j_{Ni} = f(E_c)$ pour la réduction du nickel en limitant de domaine du tracé $|j_{Ni}| \leqslant 5\ A.dm^{-2}$.

Dans l'industrie, le potentiel cathodique est fixé à la valeur $E_c = -0,65$ V.

**4.2.2.4.** Déterminer la valeur de la densité de courant relative au dépôt de nickel $j_{Ni}$ dans ces conditions.

**4.2.2.5.** En déduire le rendement cathodique du dépôt de nickel. Pourquoi n'est-il pas de $100\%$ ?

**4.2.2.6.** Calculer alors la vitesse $v_d$ de dépôt du nickel.

## FIN DE L'ÉPREUVE

# Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PSI chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

## Chapitres liés à ce sujet

- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Réactions de complexation
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Réactions acide-base

## Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

**prepahelp.com/#essai**

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/cnc/psi