

Le Nickel

1^{ère} partie :
Structure électronique

1.1 ${}_{28}\text{Ni} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$

1.2 la $2 + 8 = 10^{\text{ème}}$ colonne et la $4^{\text{ème}}$ ligne , bloc d , éléments de transition

1.3

1.3.1 selon Slater : Ni $(1s)^2(2s2p)^8(3s3p)^8(3d)^8(4s)^2$

et $\text{Ni}^* (1s)^2(2s2p)^8(3s3p)^8(3d)^{10}$

soit : $E(\text{Ni}) = E(\text{Ar}) + 2E_{4s}(\text{Ni}) + 8E_{3d}(\text{Ni})$ et $E(\text{Ni}^*) = E(\text{Ar}) + 10E_{3d}(\text{Ni}^*)$

il vient $\Delta E = 10E_{3d}(\text{Ni}^*) - 2E_{4s}(\text{Ni}) - 8E_{3d}(\text{Ni})$

1.3.2 $E_{3d}(\text{Ni}^*) = -13.6 \left(\frac{28-9 \times 0.35 - 18 \times 1}{3} \right)^2 = -70.9 \text{ eV}$

$E_{3d}(\text{Ni}) = -13.6 \left(\frac{28-7 \times 0.35 - 18 \times 1}{3} \right)^2 = -86.1 \text{ eV}$

$E_{4s}(\text{Ni}) = -13.6 \left(\frac{28-1 \times 0.35 - 16 \times 0.85 - 10 \times 1}{3.7} \right)^2 = -16.3 \text{ eV}$

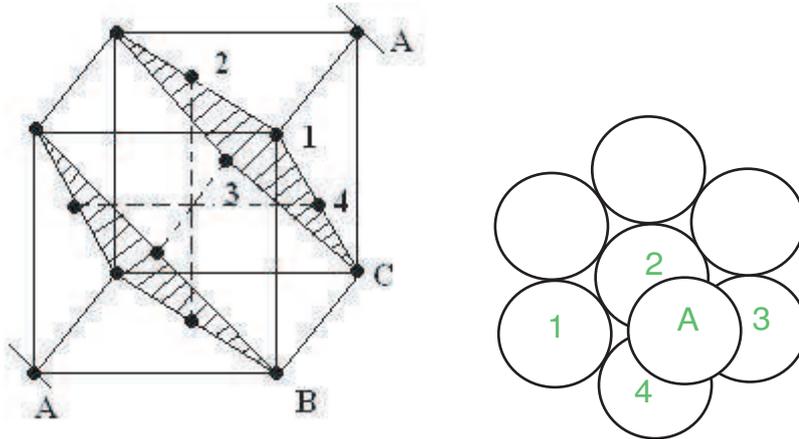
1.3.3 A.N : $\Delta E = 12.4 \text{ eV}$ donc Ni est bien l'état fondamental càd de plus basse énergie!

1.4 $\text{Ni}^{2+} : [{}_{18}\text{Ar}]3d^8$

2^{ème} partie :
Propriétés cristallographiques

2.1 Structure cristallographique du nickel

2.1.1 :



dans un plan de compacité maximale A , B ou C , chaque atome est entouré par 6 autres
la succession des plan est : ABC ABC ABC ...

2.1.2 $n = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ atome/maille}$

2.1.3 $\rho_{\text{Ni}} = \frac{4 \times M_{\text{Ni}}}{a^3 N_A}$ donc $a = \sqrt[3]{\frac{4 M_{\text{Ni}}}{\rho_{\text{Ni}} N_A}} = 0.353 \text{ nm}$

contact suivant la diagonale d'une face : $R = \frac{\sqrt{2}a}{4} = 0.123 \text{ nm}$

2.1.4 les sites [6] occupent les milieux des arêtes et le centre de la maille

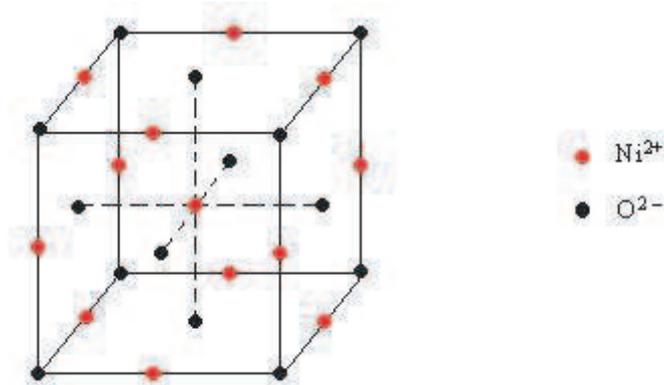
les sites [4] occupent les centres des petits cubes d'arête $\frac{a}{2}$

$$n_6 = 1 \times 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4 \text{ et } n_4 = 8 \times 1 = 8$$

2.1.5 $R(\text{Cu}) = 1.28 \cdot 10^{-10} \text{m} > R(\text{Ni}) = 1.23 \cdot 10^{-10} \text{m}$ donc Cu ne peut pas être inséré donc l'alliage formé est de substitution

2.2 Cristallographie de l'oxyde de nickel

2.2.1 O^{2-} occupe un réseau CFC et Ni^{2+} occupe tous les sites octa (milieu des arêtes + centre de la maille)



les Ni^{2+} occupent un réseau CFC tanslaté par $\vec{t} = \frac{\vec{a}}{2}$ par rapport à celui occupé par les O^{2-}

2.2.2 selon un arête : $a' = 2R(\text{Ni}^{2+}) + 2R(\text{O}^{2-})$ donc $R(\text{Ni}^{2+}) = \frac{a'}{2} - R(\text{O}^{2-}) = 69 \text{ pm}$

$$\text{et } \rho(\text{NiO}) = \frac{4 \times M(\text{NiO})}{a^3 N_A} = 68 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

3^{ème} partie :

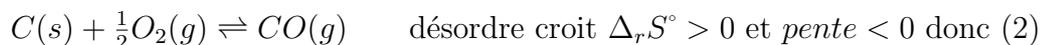
Métallurgie du nickel

3.1 d'après le préambule de l'énoncé : garniérite et pyrrhotine nickelifère

3.2 l'approximation d'Ellingham consiste à prendre $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ constantes

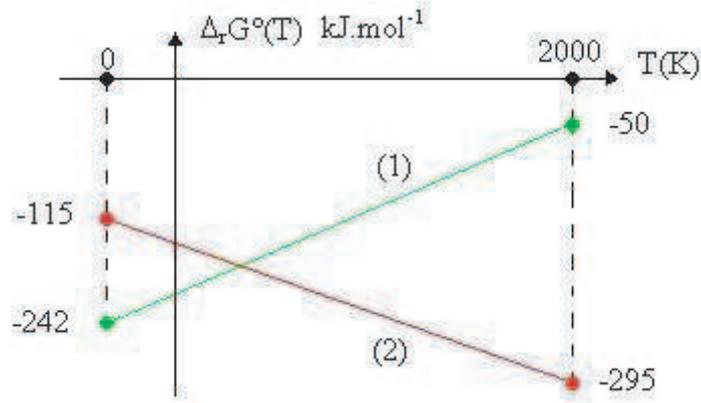
3.3

3.3.1 les réactions d'oxydation s'écrivent avec une demie mole de dioxygène :



3.3.2 la droite (1) représente $\Delta_r G_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ - T \Delta_r S_1^\circ$ de la réaction $\text{Ni}(s) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g) \rightleftharpoons \text{NiO}(s)$
et la droite (2) représente $\Delta_r G_2^\circ(T) = \Delta_r H_2^\circ - T \Delta_r S_2^\circ$ de la réaction $\text{C}(s) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g)$

3.3.3 graphiquement :



il vient en $kJ.mol^{-1}$: $\Delta_r G_1^\circ(T) = -242 + 0.096 T$ et $\Delta_r G_2^\circ(T) = -115 - 0.090 T$
la loi de Hess s'écrit :

$$\Delta_r H_1^\circ = -242 \text{ kJ.mol}^{-1} = \Delta_f H^\circ(NiO_s)$$

et

$$\Delta_r H_2^\circ = -115 \text{ kJ.mol}^{-1} = \Delta_f H^\circ(CO_g)$$

car $\Delta_r H_f^\circ(O_2(g)) = \Delta_r H_f^\circ(C(\text{graphite})) = \Delta_r H_f^\circ(Ni(s)) = 0$

3.3.4 on a : $\Delta_r S_1^\circ = S^\circ(NiO(s)) - \frac{1}{2}S^\circ(O_2(g)) - S^\circ(Ni(s)) = -96 \text{ J.K}^{-1}.mol^{-1}$

d'après les données : $S^\circ(NiO(s)) = 36.5 \text{ J.K}^{-1}.mol^{-1} > 0$

et on a : $\Delta_r S_2^\circ = S^\circ(CO(g)) - \frac{1}{2}S^\circ(O_2(g)) - S^\circ(C(\text{graphite})) = +90 \text{ J.K}^{-1}.mol^{-1}$

d'après les données : $S^\circ(CO(g)) = 198 \text{ J.K}^{-1}.mol^{-1} > 0$

3.4



3.4.1 le théorème de Gibbs : $v = (n + a) - (r + \varphi + q) = 1$, tel que :

$n = 4$: C, Ni, NiO et CO

$a = 2$: T, p car $\Delta_r H_1^\circ \neq 0$ et $\sum \nu_i(gaz) = +1 \neq 0$

$r = 1$: un seul équilibre.

$\varphi = 4$: 3 solide, et 1 gaz.

$q = 0$ aucune restriction sur les quantités initiales.

parmi p et T on ne peut choisir librement qu'un seul paramètre soit $p = f(T)$.

3.4.2 graphiquement : $T_i = 700 \text{ K}$ qui est l'intersection des deux droites d'Ellingham.

par la règle de γ : NiO est réduit par C pour $T > T_i$, la courbe du couple NiO/Ni passe au dessus de celle de CO/C

3.4.3 à $\theta = 1000^\circ C = 1273 \text{ K}$ on aura :

$$K^\circ_{1273} = \exp - \frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$$

or $\Delta_r G^\circ = \Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G_1^\circ$, graphiquement : $\Delta_r G^\circ = -220 - (-125) = 95 \text{ kJ.mol}^{-1}$

donc $K^\circ_{1273} = 7900$, la réaction est quantitative ou totale à 1273 K .

4^{ème} partie :

Le nickel en solution aqueuse

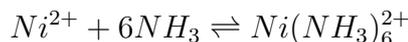
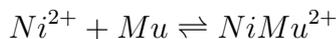
4.1 Dosage complexométrique

4.1.1 d'après les données H_2Y^{2-} sera stable si : $2.7 < pH < 6.2$. Par dosage complexométrique !

4.1.2 on utilise une solution tampon à base d'un mélange équimolaire ([acide]=[base]) d'un couple dont le $pk_a \approx 12$

4.1.3 Pour éviter la précipitation de Ni^{2+} par les ions hydroxides, en formant le complexe stable $Ni(NH_3)_6^{2+}$ ($\beta_b = 10^8$).

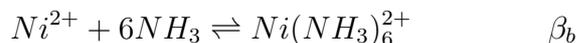
4.1.4 les deux réactions de complexation sont :



4.1.5 la réaction de dosage s'écrit à $pH \approx 12$ (l'espèce stable est Y^{4-}) :



à partir des données des constantes de formation des complexes :

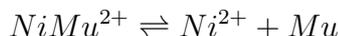


on a :

$$k_{eq} = \frac{[NH_3]^6 [NiY^{2-}]}{[Ni(NH_3)_6^{2+}][Y^{4-}]} = \frac{[NH_3]^6 [Ni^{2+}]}{[Ni(NH_3)_6^{2+}]} \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}][Y^{4-}]} = \frac{\beta_a}{\beta_b} = 10^{10.6} \gg 1$$

la réaction de dosage est donc totale.

4.1.6 la teinte au virage change de l'orangée ($[NiMu^{2+}]$) au violet-pourpre (Mu), soit :



il faut que le complexe $[NiMu^{2+}]$ soit plus stable que le complexe $Ni(NH_3)_6^{2+}$ sinon le complexe $[NiMu^{2+}]$ ne va jamais exister et la teinte sera inchangée au virage (violet-pourpre)

4.1.7 à l'équivalence, d'après la réaction de dosage :

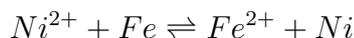
$$c_{Ni} = \frac{c_Y v_e}{v_{Ni}} = \frac{8.1 \times 0.116}{10.0} = 9.4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

4.2 Nickelage chimique des pièces métalliques

4.2.1 oui il y'aura un dépôt de Nickel car on a (règle de γ) :

$$E^\circ(Ni^{2+}/Ni) = -0.25 \text{ V} > E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0.44 \text{ V}$$

selon la réaction :



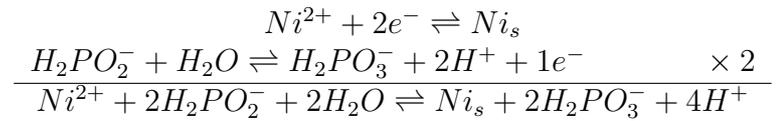
de constante d'équilibre :

$$K^\circ = 10^2 \frac{E^\circ(Ni^{2+}/Ni) - E^\circ(Fe^{2+}/Fe)}{0.06} = 2.2 \cdot 10^6 \gg 1$$

4.2.2 de point de vue thermodynamique on a :

$$E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.25 \text{ V} > E(\text{H}_2\text{PO}_3^-/\text{H}_2\text{PO}_2^-) = -0.75 \text{ V}$$

il y aura réduction des ions Ni^{2+} par les ions hypophosphites H_2PO_2^- selon :



4.2.3 le mécanisme réactionnel de cette réaction est lent ! (blocage cinétique)

fin du corrigé