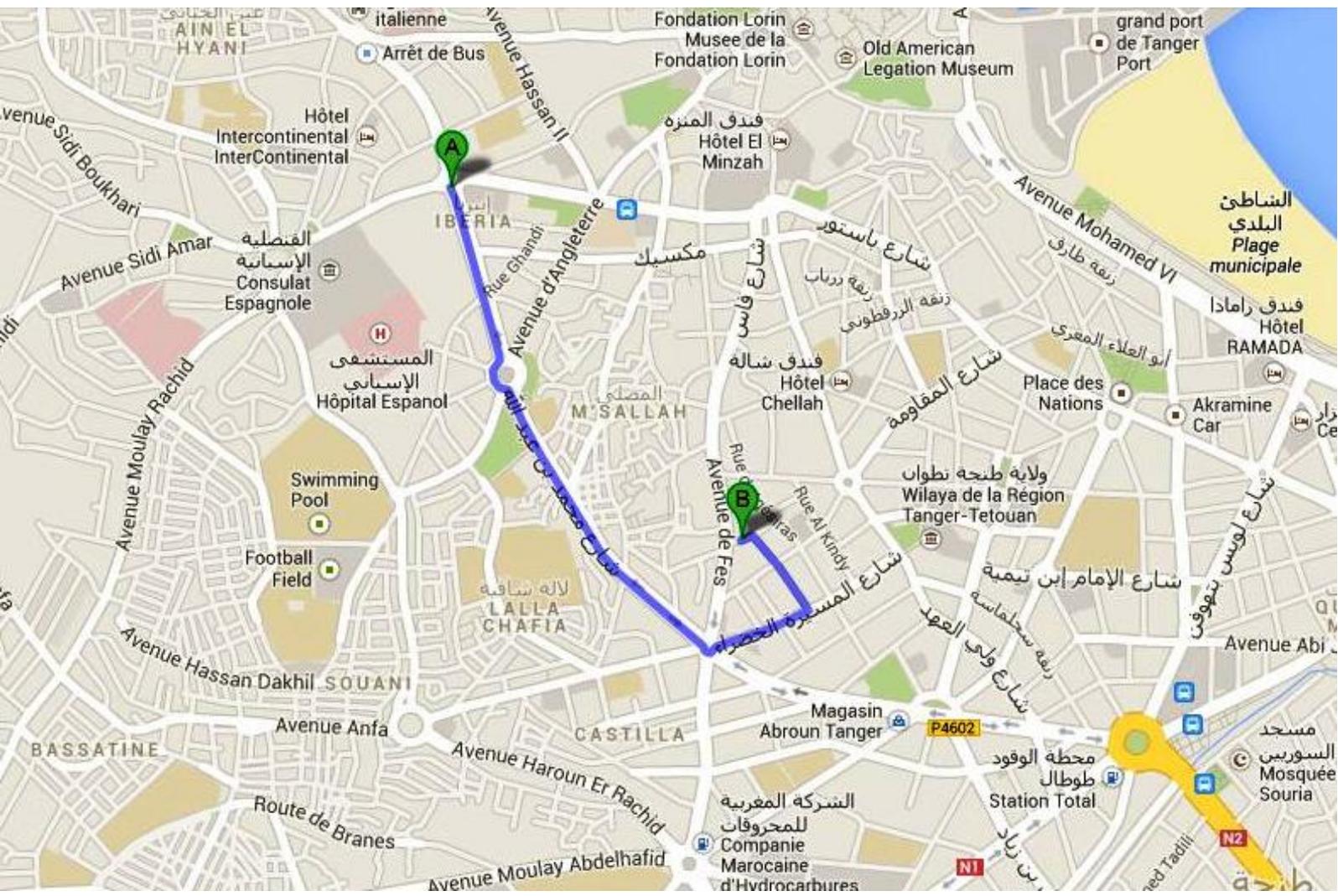




[www.al9ahira.wordpress.com](http://www.al9ahira.wordpress.com)



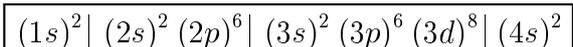
# Le Nickel

(CNC2005)

## 1<sup>ère</sup> partie

### Quelques propriétés structurales

1.1. Configuration électronique du nickel dans l'état fondamental :



1.2. Dans la table périodique des éléments, le nickel appartient à

$$\begin{cases} 4^{\text{ème}} \text{ ligne ou période} \\ 10^{\text{ème}} \text{ colonne ou famille} \end{cases}$$

Il appartient au bloc "d", dont les éléments portent le nom d'**éléments de transition**.

1.3.

1.3.1. Expression de la différence d'énergie

$$\Delta E = E(Ni^*) - E(Ni)$$

$$E(Ni^*) = E(Ar) + 10E_{3d}(Ni^*)$$

$$E(Ni) = E(Ar) + 8E_{3d}(Ni) + 2E_{4s}(Ni)$$

soit :

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

1.3.2. On a :

$$E_{3d}(Ni^*) = -13,6 \left( \frac{Z^*}{n^*} \right)^2$$

$$\text{avec } \begin{cases} Z^* = Z - \sigma = 28 - (9 \times 0,35) - (18 \times 1) = 6,85 \\ n^* = 3,0 \end{cases}$$

soit :

$$\boxed{E_{3d}(Ni^*) = -70,91 \text{ eV}}$$

et

$$E_{3d}(Ni) = -13,6 \left( \frac{Z^*}{n^*} \right)^2$$

$$\text{avec } \begin{cases} Z^* = Z - \sigma = 28 - (7 \times 0,35) - (18 \times 1) = 7,55 \\ n^* = 3,0 \end{cases}$$

soit :

$$E_{3d}(Ni) = -86,14 \text{ eV}$$

et aussi :

$$E_{4s}(Ni) = -13,6 \left( \frac{Z^*}{n^*} \right)^2$$

$$\text{avec } \begin{cases} Z^* = Z - \sigma = 28 - (1 \times 0,35) - (16 \times 0,85) - 10 = 4,05 \\ n^* = 3,7 \end{cases}$$

soit :

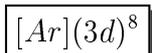
$$E_{4s}(Ni) = -16,29 \text{ eV}$$

### 1.3.3.

$$\Delta E = E(Ni^*) - E(Ni) = 12,63 \text{ eV}$$

Pour le nickel, la configuration  $[Ar](3d)^8(4s)^2$  est plus stable que la configuration  $[Ar](3d)^{10}$  : la configuration  $[Ar](3d)^8(4s)^2$  est celle de l'état fondamental.

1.4. L'ion le plus courant du nickel est  $Ni^{2+}$ . Sa configuration dans l'état fondamental est :



## 2<sup>ème</sup> partie

### Propriétés cristallographiques

#### 2.1. Structure cristallographique du nickel

2.1.1. Maille élémentaire du nickel : maille cubique à faces centrées.

Les plans de compacité maximum ont l'ordre de succession suivant :



2.1.2. La maille précédente contient  $Z = 4$  atomes de nickel.

2.1.3. Arrête de la maille et rayon métallique.

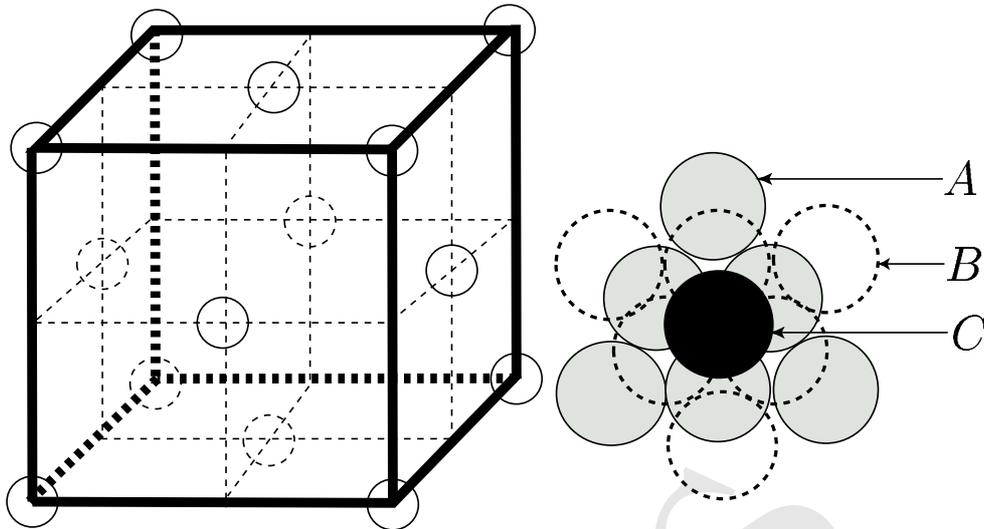
► Arrête  $a$  de la maille :

La masse volumique du nickel est telle que  $\rho = \frac{ZM_{Ni}}{N_A a^3} \rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{ZM_{Ni}}{N_A \rho}}$

$$a = 353 \text{ pm}$$

► Rayon métallique du nickel :

Selon la diagonale d'une face, les atomes sont tangents, donc



$$\sqrt{2}a = 4R(\text{Ni}) \rightarrow R(\text{Ni}) = \frac{\sqrt{2}a}{4} = 125 \text{ pm}$$

#### 2.1.4. Positions et nombre des sites.

► Positions et nombre des sites octaédriques notés  $\Omega$  :

$$\left. \begin{array}{l} \text{milieu de la maille} \rightarrow 1 \text{ site } \Omega \\ \text{milieux des arêtes} \rightarrow 12 \text{ sites } \Omega \end{array} \right\} \rightarrow 4 \text{ sites } \Omega$$

► Positions et nombre des sites tétraédriques notés  $\Delta$  :

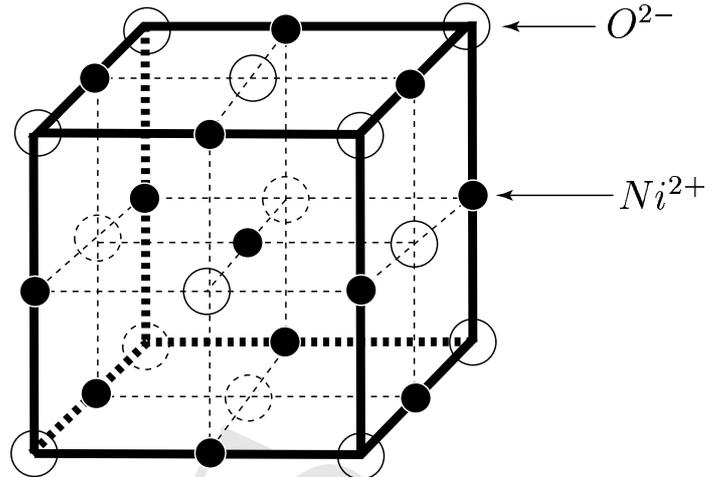
La maille peut être subdivisée en 8 cubes d'arrête  $a/2$ . Chaque petit cube d'arrête  $a/2$  contient, au milieu, un site  $\Delta$ . Donc le nombre de ces sites tétraédriques est 8.

**2.1.5.** Le rayon  $R(\text{Ni}) = 125 \text{ pm}$  est peu différent du rayon  $R(\text{Cu}) = 128 \text{ pm}$ , ainsi les solutions solides que donne le cuivre avec le nickel sont des solutions de substitution.

## 2.2. Cristallographie de l'oxyde de nickel

**2.2.1.**

C'est un réseau cubique à faces centrés d'ions  $O^{2-}$ , les ions  $Ni^{2+}$  occupent le centre de la maille et les milieux des arêtes (sites octaédriques). Il s'agit de deux réseaux CFC décalés de  $\frac{a}{2}$ .  
Le type du réseau dessiné par les ions  $Ni^{2+}$  est un CFC.


**2.2.2.** Rayon ionique  $R_{(Ni^{2+})}$  :

La tangence des ions se fait selon une arête, soit donc

$$a' = 2 (R_{(Ni^{2+})} + R_{(O^{2-})}) \rightarrow R_{(Ni^{2+})} = \frac{a'}{2} - R_{(O^{2-})}$$

$$R_{(Ni^{2+})} = 69 \text{ pm}$$

Masse volumique théorique  $\rho_t$  de  $NiO$  :

$$\rho_t = \frac{Z M_{NiO}}{N_A (a')^3} = \frac{4 \times 74,7 \cdot 10^{-3}}{6,022 \cdot 10^{23} \times (418 \cdot 10^{-12})^3}$$

$$\rho_t = 6,79 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

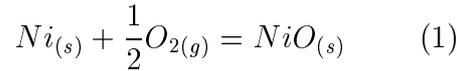
**3<sup>ème</sup> partie**
**Métallurgie du nickel**

**3.1.** Les principales sources du nickel sont les oxydes du nickel comme  $NiO$ .

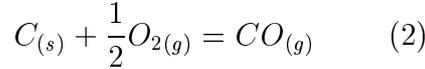
**3.2.** L'approximation d'ELLINGHAM :

- $\Delta_r H^\circ$  est indépendante de la température.
- $\Delta_r S^\circ$  est indépendante de la température.
- $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = f(T)$  est un segment de droite.

**3.3.**

**3.3.1.**


$$\Delta\nu_{gaz} = -0,5 \rightarrow \Delta_r S^\circ < 0 \quad : \quad \text{pente positive}$$



$$\Delta\nu_{gaz} = +0,5 \rightarrow \Delta_r S^\circ > 0 \quad : \quad \text{pente négative}$$

Le couple ( $NiO/Ni$ ) est attribué au segment de droite ①, alors que le couple ( $CO/C$ ) est attribué au segment de droite ②.

**3.3.2.** Chacun des segments de droite représente  $\Delta_r G^\circ = f(T)$  pour les réactions d'oxydation de  $Ni_s$  et  $C_s$  c'est-à-dire les courbes d'équilibre.

**3.3.3.** Détermination des enthalpies standard de formation à partir du diagramme :

$$\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r H_1^\circ - T \Delta_r S_1^\circ$$

avec :

$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_f H^\circ_{(NiO_{(s)})} - \underbrace{\Delta_f H^\circ_{(Ni_{(s)})}}_{=0} - \frac{1}{2} \underbrace{\Delta_f H^\circ_{(O_{2(g)})}}_{=0}$$

De même :

$$\Delta_r G_2^\circ = \Delta_r H_2^\circ - T \Delta_r S_2^\circ$$

avec :

$$\Delta_r H_2^\circ = \Delta_f H^\circ_{(CO_{(g)})} - \underbrace{\Delta_f H^\circ_{(C_{(s)})}}_{=0} - \frac{1}{2} \underbrace{\Delta_f H^\circ_{(O_{2(g)})}}_{=0}$$

En choisissant deux points sur chaque segment, on peut déterminer  $\Delta_f H^\circ_{(NiO_{(s)})}$  et  $\Delta_f H^\circ_{(CO_{(g)})}$  comme suit :

$$\begin{array}{l} 5 \times (-200 = \Delta_r H_1^\circ - 400 \Delta_r S_1^\circ) \\ -50 = \Delta_r H_1^\circ - 2000 \Delta_r S_1^\circ \end{array}, \quad \begin{array}{l} 4 \times (-150 = \Delta_r H_2^\circ - 400 \Delta_r S_2^\circ) \\ -250 = \Delta_r H_2^\circ - 1600 \Delta_r S_2^\circ \end{array}$$

Soit :

$$-1000 + 50 = 4 \Delta_r H_1^\circ, \quad -600 + 250 = 3 \Delta_r H_2^\circ$$

$$\boxed{\Delta_r H_1^\circ = -238 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

$$\boxed{\Delta_r H_2^\circ = -117 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

$$\boxed{\Delta_f H^\circ (NiO) = -238 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

$$\boxed{\Delta_f H^\circ (CO) = -117 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

**3.3.4.** Détermination des entropies standard de formation à partir du diagramme :

 Pour  $T = 1480 \text{ K}$ ,  $\Delta_r G_1^\circ = -100 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $\Delta_r G_2^\circ = -266 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ; soit donc :

$$\Delta_r S_1^\circ = \frac{\Delta_r H_1^\circ - \Delta_r G_1^\circ}{T} = -93,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

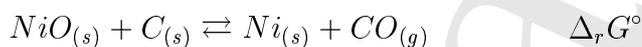
$$\Delta_r S_2^\circ = \frac{\Delta_r H_2^\circ - \Delta_r G_2^\circ}{T} = 101 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_1^\circ = S_{NiO}^\circ - S_{Ni}^\circ - \frac{1}{2}S_{O_2}^\circ \qquad \Delta_r S_2^\circ = S_{CO}^\circ - S_C^\circ - \frac{1}{2}S_{O_2}^\circ$$

 $\downarrow$ 
 $\downarrow$ 

$$S_{NiO}^\circ = 39 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$S_{CO}^\circ = 209 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

**3.4.** Soit la réaction de réduction de l'oxyde de nickel par le carbone :

**3.4.1.** Pour le système le plus général contenant  $NiO$ ,  $C$ ,  $Ni$  et  $CO$  et siège de l'unique réaction (1), la variance est :

$$v = (N - r) + p - \phi$$

$$v = (4 - 1) + 2 - 4 = 1$$

Il s'agit d'un système monovariant. Il suffit donc de fixer un seul facteur intensif pour que l'équilibre soit défini.

**3.4.2.** La température d'inversion  $T_i$  est telle que :

$$\Delta_r G^\circ(T_i) = \Delta_r G_2^0(T_i) - \Delta_r G_1^0(T_i) = 0$$

soit :

$$\Delta_r H_2^0 - T_i \Delta_r S_2^0 = \Delta_r H_1^0 - T_i \Delta_r S_1^0$$

soit :

$$T_i = \frac{\Delta_r H_1^0 - \Delta_r H_2^0}{\Delta_r S_1^0 - \Delta_r S_2^0} = 602,35 \text{ K}$$

 Pour favoriser la réduction du nickel, on doit travailler pour  $T > T_i$ , car dans ce domaine de température,  $NiO$  est l'oxydant le plus fort et  $C$  est le réducteur le plus fort, en outre,  $NiO$  et  $C$  ont des domaines d'existences disjoints.

**3.4.3.**

$$\Delta_r G^\circ(T) = (\Delta_r H_2^0 - \Delta_r H_1^0) - T (\Delta_r S_2^0 - \Delta_r S_1^0)$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = 120,83 - 177,08 \cdot 10^{-3} T \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta_r G^\circ(1273) = -104,45 \cdot 10^3 = -1273 R \ln K^\circ$$

$$K^\circ = \exp\left(\frac{-104,45 \cdot 10^3}{-1273 R}\right) = 1,932 \cdot 10^4$$

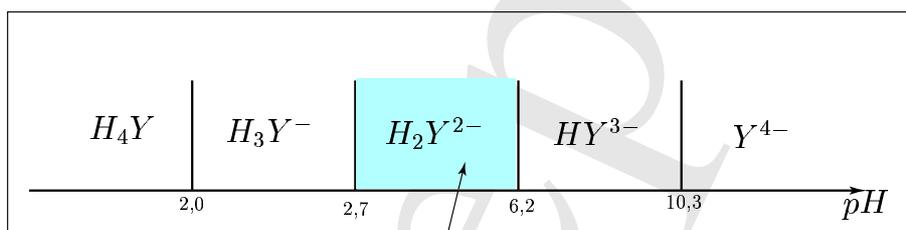
On conclut que la réaction (1) est totale à  $1000^\circ\text{C}$ .

### 4<sup>ème</sup> partie

## Le nickel en solution aqueuse

### 4.1. Dosage complexométrique

#### 4.1.1. Domaine de stabilité de la forme $H_2Y^{2-}$



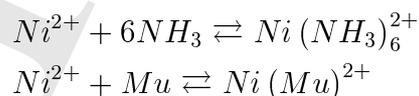
Domaine de stabilité de  $H_2Y^{2-}$

Au laboratoire, on détermine avec précision la concentration molaire volumique  $c_Y$  du sel disodique par son dosage par une solution étalon de  $\text{MgSO}_4$ .

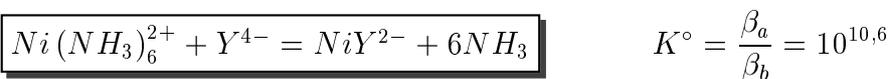
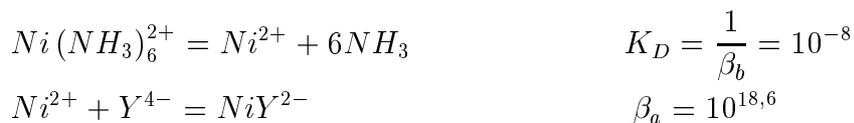
**4.1.2.** Pour fixer le  $pH$  à une valeur proche de 12, on utilise une solution tampon d'ammoniac.

**4.1.3.** À  $pH = 12$  (milieu basique) le cation  $Ni^{2+}$  forment un précipité d'hydroxyde de nickel  $Ni(OH)_2$  très peu soluble ce qui perturbe le dosage. Pour cela, on utilise ici l'ammoniac, pour garder le cation en solution. En efft, l'ammoniac forme des complexes amine avec le cation et empêche la formation de l'hydroxyde.

**4.1.4.** Les ions  $Ni^{2+}$  participent à deux réactions dont les équations sont :

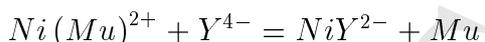


**4.1.5.** L'équation de la réaction du dosage, compte tenu de la valeur indicative du  $pH$ , est :



La réaction du dosage est très quantitative.

**4.1.6.** La réaction justifiant le changement de teinte à l'équivalence a pour équation :



Le complexe  $Ni(Mu)^{2+}$  doit être moins stable que  $NiY^{2-}$  et plus stable que  $Ni(NH_3)_6^{2+}$ . Ainsi, il ne régira avec  $Y^{2-}$  qu'après disparition de  $Ni(NH_3)_6^{2+}$  et enfin le virage de la teinte à l'équivalence peut avoir lieu.

**4.1.7.** Concentration molaire volumique de la solution de  $Ni^{2+}$ .

À l'équivalence :

$$n(Y^{2-}) = n(Ni^{2+})$$

soit :

$$c_Y v_e = [Ni^{2+}] (v_{Ni} + 40) \rightarrow [Ni^{2+}] = 0,019 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$c_{Ni} v_{Ni} = [Ni^{2+}] (v_{Ni} + 40) \rightarrow \boxed{c_{Ni} = [Ni^{2+}] \frac{(v_{Ni} + 40)}{v_{Ni}}}$$

$$\boxed{c_{Ni} = 0,094 \text{ mol.l}^{-1}}$$

## 4.2. Nickelage chimique des pièces métalliques

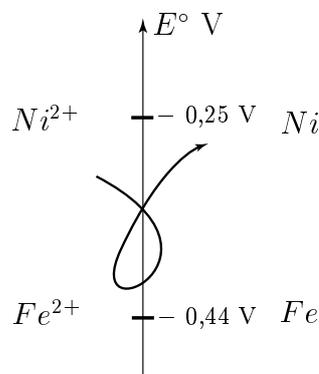
### 4.2.1.

D'après les valeurs des potentiels standard des couples  $Ni^{2+}/Ni$  et  $Fe^{2+}/Fe$ , on voit que le fer peut réduire les ions nickel selon :



La constante d'équilibre correspondante est telle que :

$$\begin{cases}
 \Delta_r G^\circ = 2F \left( E^\circ_{(Fe^{2+}/Fe)} - E^\circ_{(Ni^{2+}/Ni)} \right) \\
 \Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ
 \end{cases}$$

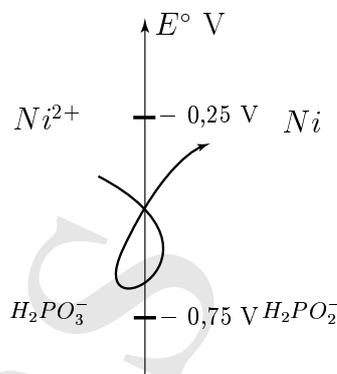


soit :

$$K^\circ = 10^{\left( \frac{2 \left( E^\circ_{(Ni^{2+}/Ni)} - E^\circ_{(Fe^{2+}/Fe)} \right)}{0,06} \right)} = 2,15 \cdot 10^6$$

#### 4.2.2.

D'après les valeurs des potentiels standard des couples  $Ni^{2+}/Ni$  et  $H_2PO_3^-/H_2PO_2^-$ , la réaction qui devrait se produire est :



**4.2.3.** L'apparente inertie observée est due au problème cinétique c'est-à-dire pour avoir une vitesse appréciable de la réaction, il faut diminuer la surtension existante entre les deux couples.

**4.2.4.** L'échange électronique entre les deux couples mis en jeu, en présence de la lame de fer est tellement rapide que la surtension est affaiblie; cela montre l'influence de la nature de l'électrode sur la vitesse de la réaction électrochimique.

**4.2.5.** Pour imposer un  $pH \approx 4$ , on pourra utiliser une solution équimolaire d'acide formique et de sa base conjuguée ( $pK_a = 3,8$ ).

*La Librairie Papeterie Le Caire a maintenu, depuis son origine, comme principal objectif l'entière satisfaction de l'étudiant en lui présentant l'un des plus larges choix de livres universitaires.*

*Ainsi, après de nombreuses années d'adaptation continue à la demande de l'étudiant et dans le but d'amélioration constante, nous avons créé ce site pour vous atteindre plus rapidement, en maintenant les niveaux de qualité qui nous caractérisent.*

*La Librairie Papeterie Le Caire se propose également, à travers ce site, de contribuer, dans la mesure du possible, à fournir toute l'information recherchée par l'étudiant et de participer à sa réussite académique.*

*Adresse de contact*

*pour les étudiants désireux d'acquérir des livres de prépas :*

*7, rue Égypte*

*Tél : 0539 – 34 33 20*

*Tanger, Maroc*

*[www.al9ahira.wordpress.com](http://www.al9ahira.wordpress.com)*