

## Catalyse

### Première partie — Nickel de Sabatier

Le nickel de Sabatier est obtenu en deux étapes à partir du carbonate de nickel :

- dissociation de  $\text{NiCO}_3(\text{s})$  selon l'équilibre hétérogène



- réduction de l'oxyde de nickel



#### 1. Étude de la dissociation du carbonate de nickel

- Déterminer la variance du système dans le cas où l'équilibre est réalisé à partir de carbonate de nickel uniquement. Commenter.
- Dans un récipient initialement vide, de volume  $V = 2 \text{ L}$ , maintenu à  $298 \text{ K}$ , on introduit  $0,01 \text{ mol}$  de  $\text{NiCO}_3(\text{s})$ . Calculer, à l'équilibre, la pression à l'intérieur du récipient, ainsi que la quantité de matière de chacun des deux solides.
- La température du récipient étant maintenue à  $298 \text{ K}$ , quel volume faudrait-il donner au récipient pour que tout le carbonate de nickel  $\text{NiCO}_3(\text{s})$  disparaisse ?
- On souhaite optimiser le rendement de la réaction :
  - ★ quelle est l'influence d'une augmentation de la température à pression constante ?
  - ★ quelle est l'influence d'une augmentation de la pression à température constante ?

Données à  $298 \text{ K}$

Composé	$\text{NiO}(\text{s})$	$\text{NiCO}_3(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_r H^\circ$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	-240	-680	-393
$S_m^\circ$ ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	38	118	214

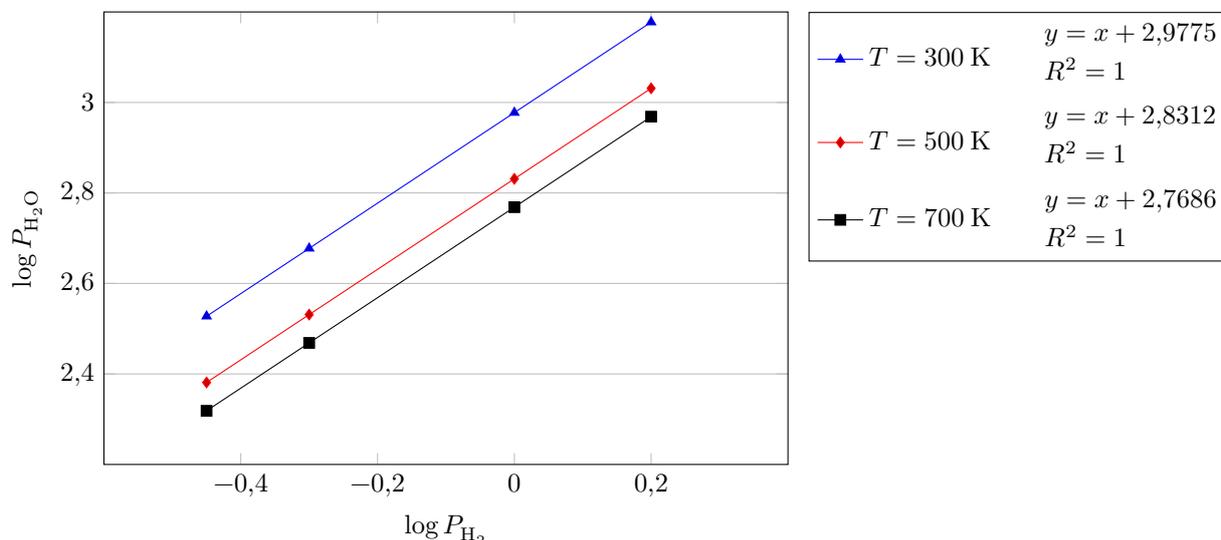
$$R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

#### 2. Étude de la réduction de l'oxyde de nickel

On s'intéresse, dans cette question, uniquement à la seconde étape :



Pour optimiser la production du nickel de Sabatier, un ingénieur chimiste décide d'installer un échangeur de chaleur pour refroidir le réacteur fonctionnant à pression élevée. Ce choix permet-il d'améliorer le rendement de la réaction ?



**Figure 1**  $\log(P_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{eq}} = f(\log(P_{\text{H}_2})_{\text{eq}})$  à différentes températures pour l'étape (2)

## Deuxième partie — Nickel de Raney

En vous appuyant sur les documents 1 et 2, ainsi que sur les diagrammes potentiel-pH relatifs à l'aluminium et au nickel (fichier graph2D), répondre aux questions suivantes.

- Justifier l'obtention du Nickel de Raney par attaque basique d'un alliage nickel-aluminium (noté Ni/Al). Quels sont les produits de la réaction ?
- Que se passe-t-il si le milieu n'est pas suffisamment basique ?
- Quelle est la différence entre « une phase métallurgique » telle que  $\text{NiAl}_3$  et « la phase eutectique Al-NiAl<sub>3</sub> » ?
- Pourquoi existe-t-il des « Nickel de Raney » ?
- Indiquer les phases présentes dans les domaines repérés par les chiffres 1 à 4 sur le document 2.

Potentiels standard à pH = 0 et 298 K :  $E_1^\circ(\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0$ ,  $E_2^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = 1,23$  V.

Découvert par Murray Raney en 1926, ce catalyseur fait partie des catalyseurs métalliques non supportés.

Le nickel de Raney est obtenu par attaque basique, le plus souvent avec de l'hydroxyde de sodium, d'une poudre d'un alliage nickel-aluminium.

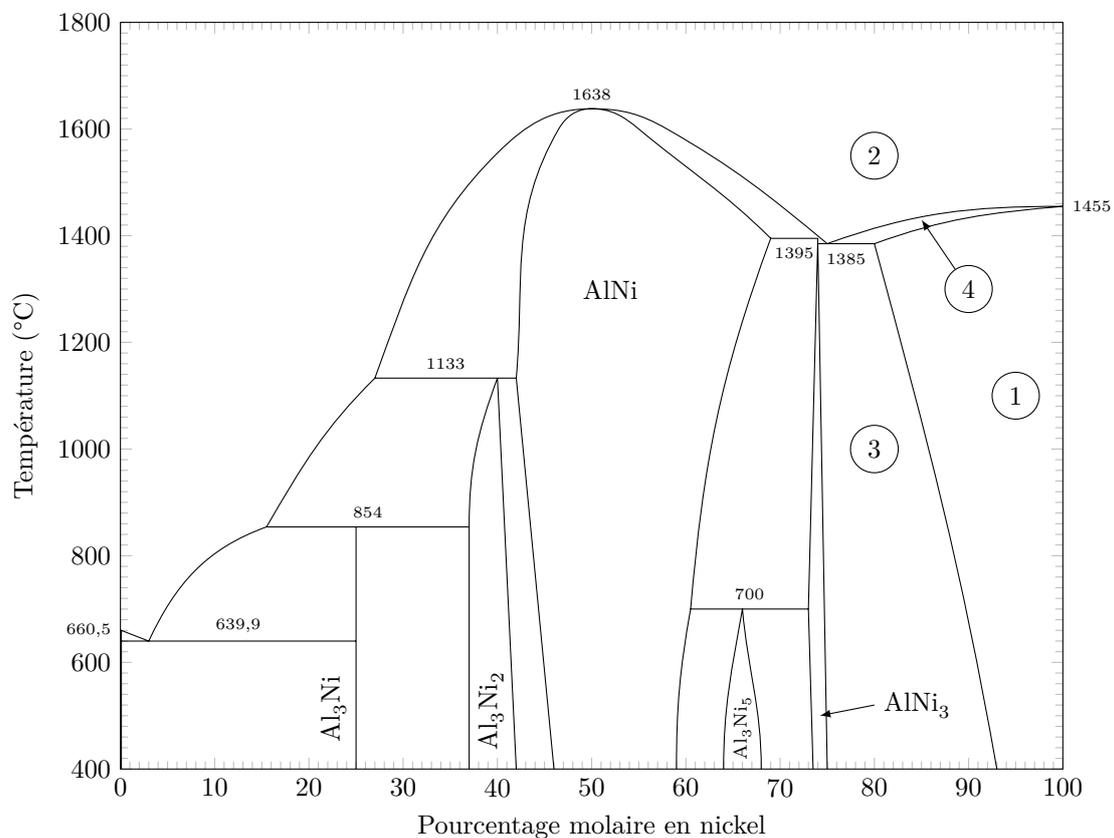
L'attaque basique doit être réalisée avec une solution concentrée et un excès de l'hydroxyde alcalin (20 à 30% en poids pour la soude). En effet, aux faibles pH, les aluminates précipitent sous forme de bayérite qui bloque l'accès aux pores et recouvre la surface du nickel.

La dissolution de l'aluminium de l'alliage initial produit un nickel à grande surface (40 à 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) possédant une microstructure poreuse rappelant celle d'une éponge. L'activité et la sélectivité des catalyseurs Ni de Raney dépendent largement des conditions de température et de concentration lors de l'attaque basique ainsi que de la nature de l'alliage Al-Ni. L'alliage commercial a une composition en masse 50% Ni, 50% Al, mais d'autres alliages peuvent être utilisés. Ces alliages sont composés des phases métallurgiques  $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  et d'une phase eutectique Al-NiAl<sub>3</sub>. Comme le montre le diagramme, une teneur de 25% molaire en nickel correspond à la phase  $\text{NiAl}_3$  alors que celle de la phase  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  est de 40%. Cependant la distribution de ces phases dans l'alliage dépend non seulement du rapport Ni/Al mais aussi du traitement thermique utilisé lors de la préparation métallurgique de l'alliage. Ceci est illustré dans le tableau suivant pour deux alliages commerciaux :

Teneur massique en nickel	Répartition volumique des phases		
	$\text{NiAl}_3$	$\text{Ni}_2\text{Al}_3$	Eutectique
50	58	40	2
42	30	45	25

Comme ces différentes phases sont attaquées plus ou moins rapidement par l'hydroxyde de sodium et libèrent de l'hydroxyde d'aluminium avec plus ou moins de facilité, on imagine sans peine qu'une variété importante de Nickel de Raney peut être préparée.

**Document 1** D'après *Actualité Chimique* 2000, Fiche catalyse



Document 2 Diagramme binaire liquide-solide nickel-aluminium

### Troisième partie — Catalyseur de Wilkinson

Le catalyseur d'hydrogénation le plus connu est le catalyseur de Wilkinson, c'est un complexe du rhodium.

- Compléter le cycle catalytique et expliciter chacune des étapes du cycle catalytique.
- Quels sont les avantages de ce type de catalyse par rapport aux catalyseurs type Nickel de Raney ou Nickel de Sabatier ?

