

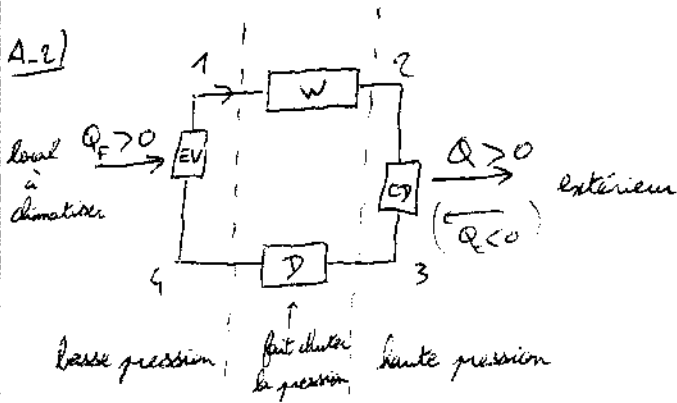
THERMODYNAMIQUE : ETUDE D'UNE CLIMATISATION

A) Fonctionnement d'une climatisation :

A.1) Evaporateur : on a vaporisation du fluide  $\Rightarrow$  le fluide reçoit de la chaleur. ( $\Delta_{vap} H > 0$ )

+ condenseur : on a liquéfaction du fluide  $\Rightarrow$  le fluide cède de la chaleur.

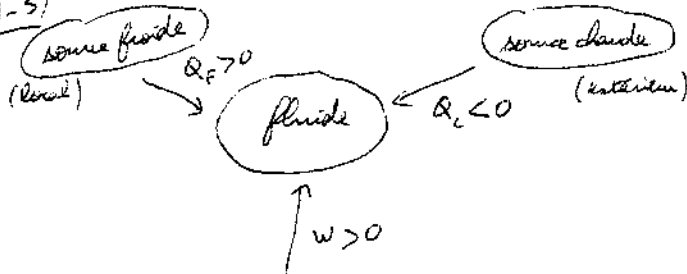
A.2)



Le local à climatiser cède de la chaleur (on veut "refroidir" le local). Or, c'est dans l'évaporateur que le fluide reçoit de la chaleur.

$\rightarrow$  le local à climatiser est en contact thermique avec l'évaporateur.

A.3)



principe d'une installation frigorifique : le fluide reçoit de la chaleur de la source froide (local), il cède de la chaleur à la source chaude. Pour cela, on doit fournir un travail ( $W > 0$ ).

$$\varepsilon = \frac{\text{but}}{\text{coût}} = \frac{\text{refroidir le local}}{\text{travail fourni}} = \frac{Q_F}{W}$$

+  $\varepsilon$  grand, +  $W$  petit  $\Rightarrow$  moins coûteux en énergie

B) Bilan thermique de l'installation à climatiser :

B.4) loi de Fourier :  $\vec{j}_{th} = -\lambda \vec{\text{grad}} T$

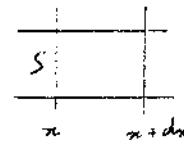
ou  $T(x, y, z)$  unidimensionnel

$$\Rightarrow \vec{j}_{th} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \vec{u}_x$$

ou régime permanent  $\Rightarrow T(x, t)$

$$\Rightarrow \vec{j}_{th} = -\lambda \frac{dT}{dx} \vec{u}_x$$

B.5)



1<sup>er</sup> principe à une tranche de mur de section S comprise entre x et x+dx :

$$dU = \delta Q + \delta W$$

0 car on suppose qu'il n'y a pas de dilatation.

$$dU = \rho(S dx) c dT$$

régime permanent

$$\Rightarrow 0 = \delta Q(x) - \delta Q(x+dx) + 0$$

$$\Rightarrow \delta Q(x) = \delta Q(x+dx)$$

$$j_{th}(x) S dt = j_{th}(x+dx) S dt$$

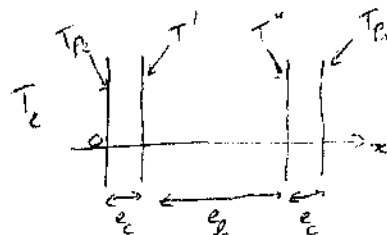
$$\Rightarrow \frac{dj_{th}}{dx} = 0$$

$\Rightarrow j_{th}(x) = j_{th}$  est uniforme dans tout le mur

$$j_{th} = -\lambda \frac{dT}{dx}$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{dx} = 0$$

$\Rightarrow T = Ax + B$  dans chaque partie du mur



+ dans la couche de ciment extérieure :  $T(0) = T_{Pe}$  et  $T(e_c) = T'$

$$\Rightarrow T = \frac{T' - T_{Pe}}{e_c} x + T_{Pe}$$

$$j_{th} = -\lambda_c \frac{dT}{dz} = -\lambda_c \frac{T' - T_{P_2}}{e_c}$$

$$\Rightarrow j_{th} = \frac{\lambda_c}{e_c} (T_{P_2} - T')$$

\* dans la bride:  $T(e_c) = T'$   
et  $T(e_c + e_b) = T''$

$$\Rightarrow T = \frac{T'' - T'}{e_b} (x - e_c) + T'$$

$$\Rightarrow j_{th} = -\lambda_b \frac{dT}{dx} = -\lambda_b \frac{T'' - T'}{e_b}$$

$$\Rightarrow j_{th} = \frac{\lambda_b}{e_b} (T' - T'')$$

De même:  $j_{th} = \frac{\lambda_c}{e_c} (T'' - T_{P_i})$

$$(T_{P_2} - T_{P_i}) = (T_{P_2} - T') + (T' - T'') + (T'' - T_{P_i})$$

$$= j_{th} \left( \frac{e_c}{\lambda_c} + \frac{e_b}{\lambda_b} + \frac{e_c}{\lambda_c} \right)$$

$$(T_{P_2} - T_{P_i}) = j_{th} \left( \frac{2e_c}{\lambda_c} + \frac{e_b}{\lambda_b} \right)$$

formule de Newton  $\Rightarrow j_{th} = K (T_P - T_f)$   
(avec  $P = j_{th} S$ )  
 $\uparrow$   
formé par le mur au fluide

$$\Rightarrow j_{th} = K_{a_i} (T_{P_i} - T_i)$$

et  $j_{th} = -K_{a_e} (T_{P_2} - T_e)$   
regardé par le mur

$$j_{th} = K_{a_e} (T_e - T_{P_2})$$

B.6)

$$(T_e - T_i) = (T_e - T_{P_2}) + (T_{P_2} - T_{P_i}) + (T_{P_i} - T_i)$$

$$= j_{th} \left( \frac{1}{K_{a_e}} + \frac{2e_c}{\lambda_c} + \frac{e_b}{\lambda_b} + \frac{1}{K_{a_i}} \right)$$

$$\Rightarrow j_{th} = \frac{(T_e - T_i)}{\frac{2e_c}{\lambda_c} + \frac{e_b}{\lambda_b} + \frac{1}{K_{a_e}} + \frac{1}{K_{a_i}}}$$

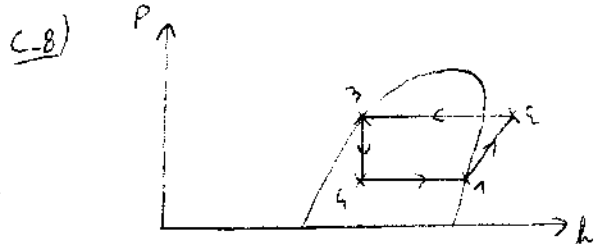
$$P_1 = j_{th} S \Rightarrow P_1 = \frac{(T_e - T_i) S}{\frac{2e_c}{\lambda_c} + \frac{e_b}{\lambda_b} + \frac{1}{K_{a_e}} + \frac{1}{K_{a_i}}}$$

B.7) Pour maintenir la température du local constante, il faut retirer la même énergie de la pièce que celle qui y rentre à cause des fuites.

$$\Rightarrow P_f = P_1 \Rightarrow P_f = 283 \text{ W}$$

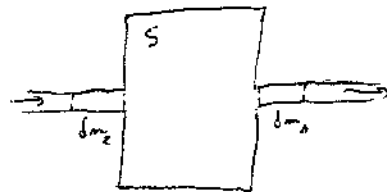
$$S = 15 \times 3,5 = 52,5 \text{ m}^2$$

C) Etude du cycle du fluide frigorigène:



4  $\rightarrow$  1: isobare basse pression  $\rightarrow$  évaporation  
sans travail sans dilatacion ( $\neq$  moteur = sans travail)

C.9)



régime permanent  $\rightarrow d_m_2 = d_m_1$

système: à t:  $S + d_m_2$

à t+dt:  $S + d_m_1$

C'est un système fermé (pas d'échange de matière)

$$\Rightarrow 1^{\text{er}} \text{ principe } \frac{dU}{dt} + \frac{dQ_c}{dt} + \frac{dE_p}{dt} = P_{th} + P_{pression} + P_i$$

mélanges

$$\Rightarrow \rho_m ((u_s + u_2) - (u_s + u_1)) = P_{th} + P_{pression} + P_i$$

$$\Rightarrow \rho_m (u_2 - u_1) = P_{th} + P_{pression} + P_i$$

$$P_{pression} = \frac{\dot{m}_2 P_2 v_2 - \dot{m}_1 P_1 v_1}{dt}$$

$$= \dot{m} (P_2 v_2 - P_1 v_1)$$

$$\Rightarrow \dot{m} ((u_2 + P_2 v_2) - (u_1 + P_1 v_1)) = \dot{Q}_R + \dot{P}_i$$

$$\Rightarrow \dot{m} (h_2 - h_1) = \dot{Q}_R + \dot{P}_i$$

$$\Rightarrow h_2 - h_1 = q_R + w_i$$

C-10) \* compression adiabatique et réversible

$$ds = \frac{dq}{T} + \frac{da}{m}$$

adiabatique réversible

$\Rightarrow$  compression 1-2 isentropique

\* 2  $\rightarrow$  3 : condenseur isolé

\* 3  $\rightarrow$  4 : détente

$$\Delta h = q_R + w_i \Rightarrow \Delta h = 0$$

calorifuge sans pièce mécanique mobile

3  $\rightarrow$  4 : détente isenthalpique

\* 4  $\rightarrow$  1 : évaporation isolée

De plus, l'évaporation est isotherme car on est entièrement sous la courbe de saturation ( $\Rightarrow$  les isobares sont isothermes lors de changement d'état).

C-11)  $q_{12} = 0$  (compression adiabatique)

$$\Rightarrow w_{12} = h_2 - h_1$$

(1<sup>er</sup> principe systèmes ouverts)

travail indiqué massique

2  $\rightarrow$  3 condenseur sans pièces mécaniques mobiles

4  $\rightarrow$  1 : évaporation " " " "

3  $\rightarrow$  4 : détente " " " "

$$\Rightarrow w_{23} = w_{34} = w_{41} = 0$$

$$q_{34} = 0$$

(détente calorifuge)

$$q_{23} = h_3 - h_2$$

$$q_{41} = h_1 - h_4$$

C-12)  $\epsilon = \frac{\text{but}}{\text{coût}} = \frac{\text{refroidissement}}{\text{travail fourni}} = \frac{q_{41}}{w_{12}}$

$$\epsilon = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1}$$

C-13) identité thermodynamique :  $dh = Tdf + vdf$   
isentropique

$\Rightarrow$  si  $P \uparrow$ ,  $h \uparrow$  car  $v > 0$

$\rightarrow$  les isentropiques sont des courbes croissantes.

\* GP  $\Rightarrow$  2<sup>ème</sup> loi de Joule :  $dh = c_p dT$

$\Rightarrow$  isothermes = isenthalpique

$\Rightarrow$  isothermes = verticales

C'est à peu près le cas quand la pression est faible (on se rapproche du modèle du GP), mais ça devient faux quand la pression est grande.

\* Sous la courbe de saturation, les isothermes sont des isobares  $\rightarrow$  les isothermes sont horizontales

variance  $v = 3 - p$  avec 2 phases  
 $= 3 - 2 = 1$

$\Rightarrow$  si  $P$  fixe,  $T$  fixe.

\* On suppose le liquide incompressible et indilatable

$$\Rightarrow dh = c dT$$

$\Rightarrow$  isothermes = isenthalpiques

$\Rightarrow$  isothermes = verticales

C-14) placement des points sur le diagramme :

- 1: isobare 2 bar + courbe de rosée
- 2: isentropique passant par 1 + isobare 10 bar
- 3: isobare 10 bar + courbe d'ébullition
- 4: isenthalpique passant par 3 + isobare 2 bar

On relie donc les 4<sup>tes</sup> valeurs demandées :

état du fluide	1	2	3	4
pression (bar)	2	10	10	2
température (°C)	-10	≈ 46	≈ 39	-10
enthalpie massique (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	≈ 330	≈ 427	≈ 256	≈ 256
titre en vapeur	1	pas défini (vapeur sèche)	0	≈ 0,33

$$\epsilon = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} = \frac{330 - 256}{427 - 330} \quad \boxed{\epsilon = 3,6}$$

C-15) cycle:  $w + Q_c + Q_F = 0$   
 égalité de Clausius (car réversible):  $\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_F}{T_F} = 0$

$$\epsilon_c = \frac{Q_F}{w} = \frac{Q_F}{-Q_F - Q_c} = \frac{-1}{1 + \frac{Q_c}{Q_F}}$$

$$\text{or } \frac{Q_c}{Q_F} = - \frac{T_c}{T_F}$$

$$\epsilon_c = \frac{-1}{1 - \frac{T_c}{T_F}} = \frac{1}{\frac{T_c}{T_F} - 1} = \epsilon_c$$

ici  $T_F = -10^\circ\text{C} = 263\text{K}$   
 $T_c = 39^\circ\text{C} = 312\text{K}$

$$\Rightarrow \boxed{\epsilon_c = 5,4} > \epsilon \quad (\text{ouf, } \epsilon_c = \epsilon_{\text{max}}!)$$

C-16) On place les points sur la figure 4 de la même manière que précédemment. On obtient:

$h_1 = 395 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$   
 $h_2 = 432 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$   
 $h_3 = h_4 = 227 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$$\epsilon = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} \quad \boxed{\epsilon = 4,2}$$

D) Comment améliorer l'efficacité du cycle:

D-17) La première surchauffe est souhaitable car:  
 \* on prend davantage d'énergie à la pite à rafraîchir ( $\epsilon \uparrow$ )  
 \* on est sûr qu'il n'y aura aucune trace de liquide à l'entrée du compresseur (ce qui pourrait l'endommager).

D-18) point 1': sur isobare 2 bar (évaporateur isolare)  
 + sur isotherme  $T_1' = T_1 + 5^\circ\text{C} = -10 + 5 = -5^\circ\text{C}$   
 point 2': intersection de l'isobare 10 bar et de l'isentrope passant par 1'.

$$\text{on lit } \begin{cases} h_1' = 395 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} \\ h_2' = 432 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} \\ T_2' = 51^\circ\text{C} \end{cases}$$

D-19) On parle de désurchauffe car c'est l'opération inverse de la surchauffe! Cette désurchauffe est due au fait que le turbine ne soit pas bien calorifugé  $\rightarrow$  perte d'énergie sous forme de chaleur.  
 intérêt: perdre de l'énergie avant d'arriver dans le condenseur afin ensuite d'aller au point 3' tel que  $h_3' < h_3 \rightarrow \epsilon \uparrow$

D-20)  $T_2'' = T_2' - 6^\circ\text{C} = 51^\circ\text{C} - 6^\circ\text{C}$   
 $\boxed{T_2'' = 45^\circ\text{C}}$

d'où le point 2'' ( $T_2'' = 45^\circ\text{C}$  + isobare 10 bar)  
 par des pertes de charge dans turbine  
 $\rightarrow$  le fluide est sous forme de vapeur sèche

D-21) sous-refroidissement  $\rightarrow$  diminue  $h_3$  ( $h_3'$ ) donc  $h_4$   
 $\Rightarrow \epsilon \uparrow$

$P_f = \dot{m} q_{41} = \dot{m} (h_1 - h_4)$   
 à  $\dot{m}$  c<sup>t</sup>, si  $P_f \uparrow$  de 5%,  $h_1 - h_4 \uparrow$  de 5%  
 $\uparrow$   
 $h_3$

$$h'_1 - h_3 = 395 - 256 = 139 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$1,05(h'_1 - h_3) = h'_1 - h'_3$$

$$\Rightarrow h'_3 = 249 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

d'en 3' ( $h_3 = 249 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  + isobare 10 bar)

$$\Rightarrow T'_3 = 35^\circ\text{C} \quad (\text{isothermes} = \text{verticales du domaine liquide})$$

D-22) Il faut diminuer le débit pour s'assurer que tout le liquide se vaporise bien dans l'évaporateur.

En effet, si le débit est trop élevé, le fluide n'aura pas le temps de prendre toute l'énergie nécessaire à sa vaporisation.

$$\text{D-23)} P_f = \mathcal{D}_{mf} (h'_1 - h'_3)$$

$$\Rightarrow \mathcal{D}_{mf} = \frac{P_f}{h'_1 - h'_3} = \frac{3}{395 - 249}$$

$$\Rightarrow \mathcal{D}_{mf} = 0,021 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

D-24) pression d'aspiration:  $P_1 = 2 \text{ bar}$   
pression de refoulement:  $P_2 = 10 \text{ bar}$

$$\text{D-25)} P_{\text{comp}} = \mathcal{D}_{mf} w_{12} = \mathcal{D}_{mf} (h'_2 - h'_1)$$

$$= 0,020 (432 - 395)$$

$$P_{\text{comp}} = 0,74 \text{ kW}$$

$$\text{D-26)} \varepsilon' = \frac{P_f}{P_{\text{comp}}} = \frac{3}{0,74} = 4,1 = \varepsilon' > 3,6$$

$\Rightarrow c$  est optimisé

D-27) en 1s, il y a: 0,020 kg de fluide qui circule, or  $w = 0,12 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

$$\Rightarrow \text{un volume } V = 0,020 \times 0,12 \text{ m}^3$$

en 1s

$$= 0,0024 \text{ m}^3 = 2400 \text{ cm}^3$$

$$\text{débit volumique} = 2400 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 144000 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

$$N = \frac{\text{débit volumique}}{\text{cylindrée}} = \frac{144000}{200}$$

$$N = 720 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$$

E) Refroidissement de l'air:

E-28) Si on veut refroidir l'air à  $17^\circ\text{C}$ , le changement d'état dans l'évaporateur doit avoir lieu à une température inférieure à  $17^\circ\text{C}$ .

$$T_{\text{max}} = 17^\circ\text{C}$$

ici  $T'_1 = -5^\circ\text{C} \Rightarrow$  cette condition est remplie dans le cas étudié

E-25) On suppose que toute la puissance reçue par le fluide est cédée par l'air, et réciproquement.

$$\Rightarrow P_f = \mathcal{D}_m \Delta h_{\text{air}} = -\mathcal{D}_m c_p \Delta T_{\text{air}}$$

$$= -\mathcal{D}_m c_p (T_{\text{air}} - T'_{\text{air}})$$

$$= -\mathcal{D}_m c_p (12 - 23)$$

$$= 6 \mathcal{D}_m c_p$$

$$\text{or } \mathcal{D}_a = \mathcal{D}_m w = \frac{\mathcal{D}_m}{\rho_a} \Rightarrow \mathcal{D}_m = \rho_a \mathcal{D}_a$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

$$c_p - c_v = \frac{R}{\mu} \quad (\text{loi de Mayer})$$

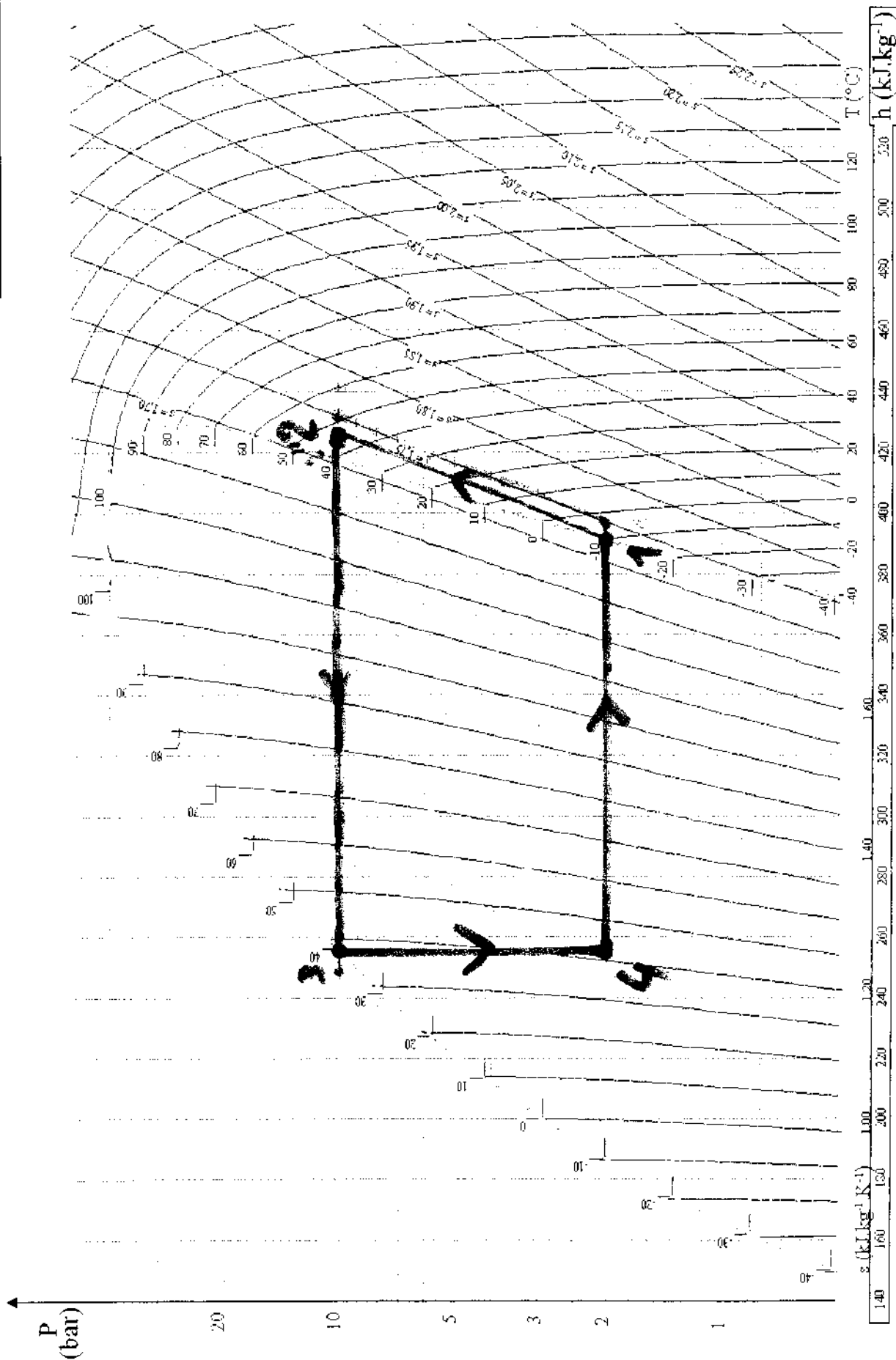
$$\Rightarrow \gamma = \frac{\gamma R}{\mu(\gamma - 1)}$$

$$= \frac{\gamma}{2} \frac{R}{\mu}$$

$$P_f = \rho_a \mathcal{D}_a \frac{\gamma R}{\mu(\gamma - 1)} \Delta T_{\text{air}}$$

$$\Rightarrow \mathcal{D}_a = \frac{\mu(\gamma - 1) P_f}{\rho_a \gamma R \Delta T_{\text{air}}} = 0,383 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\mathcal{D}_a = 1380 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$



**FIGURE 3 : DIAGRAMME ENTHALPIQUE DU FLUIDE R134A**

*A rendre avec la copie de thermodynamique*

CHIMIE : LE PLATINE

I) Le platine : élément et cristallologie

A) L'élément platine :

1)  $^{195}_{78}\text{Pt}$

78 = nombre de charges dans le noyau  $\Rightarrow$  78 protons

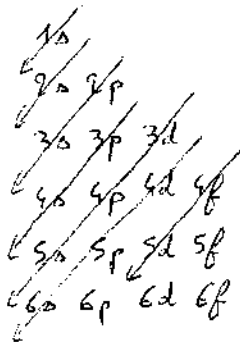
195 = nombre de masses dans le noyau  $\Rightarrow$  195 neutrons + protons

$\Rightarrow 195 - 78 = 117$  neutrons

2) 78 protons  $\Rightarrow$  78 e<sup>-</sup> (atome  $\Rightarrow$  neutre)

régle de Klechkowski : on remplit à (n+l) croissant

(à (n+l) e<sup>-</sup>, on remplit à n croissant)



couche s : 2e<sup>-</sup>

couche p : 6e<sup>-</sup>

couche d : 10e<sup>-</sup>

couche f : 14e<sup>-</sup>

$\Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8 4p^6 5s^2 4d^8 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^8$

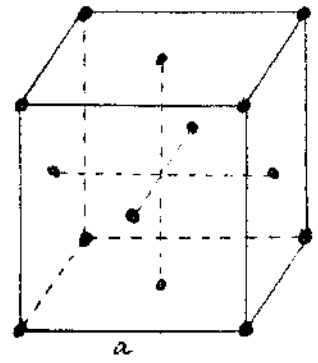
3) a) Deux isotopes ont un même nombre de charges, donc de protons (ce qui définit l'élément, ici Z=78, ce qui correspond au platine), mais un nombre de masses différent. Deux isotopes ont donc un nombre de neutrons différent.

3) b)  $\eta_{\text{Pt}} = 0,13\% \times 190 + 0,78\% \times 192 + 32,9\% \times 194 + 33,8\% \times 195 + 25,2\% \times 196 + 7,19\% \times 198$

$\eta_{\text{Pt}} = 195,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

B) La maille cristallographique du platine :

1)



C'est un cube avec 1 atome à chaque sommet + 1 atome au milieu de chaque face.

Le contact entre les atomes a lieu sur les diagonales des faces.

nb d'atomes par maille :

$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  atomes par maille

8 (8 mailles)   
 6 (6 mailles)   
 sommet   
 centre des faces

2) \* La coordination est de 12. En effet, la structure cfc est une structure compacte. On considère 1 atome central. On peut mettre 6 atomes autour dans un même plan, 3 dans le plan au-dessus et 3 dans le plan en-dessous.

\* contact entre les atomes sur la diagonale d'une face  $\Rightarrow$  deux atomes voisins se touchent, la distance entre les deux est deux mailles.

3) \* contact entre les atomes sur la diagonale d'une face

$\Rightarrow 2\sqrt{2} = 4R \Rightarrow R = \frac{a}{2\sqrt{2}} = 0,138 \text{ nm}$

\* la compacité est le rapport du volume occupé par les atomes dans la maille par le volume de la maille (taux d'occupation).

$C = \frac{4 \times V(1 \text{ atome})}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3}$

$C = \frac{16 \pi}{3} \left( \frac{1}{2\sqrt{2}} \right)^3 = \frac{16 \pi}{3 \times 8 \times 2\sqrt{2}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}}$

$C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$

C'est la compacité la plus grande que l'on puisse avoir pour un métal pur.

$$4) \mu = \frac{4 \times m(1 \text{ atome})}{\sqrt{(1 \text{ maille})}} \quad \left( = \frac{m(1 \text{ maille})}{\sqrt{(1 \text{ maille})}} \right)$$

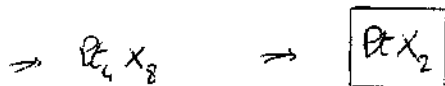
$$\mu = \frac{4 \times \frac{M_{Pt}}{N_A}}{a^3} = \frac{4 M_{Pt}}{N_A a^3}$$

$$\mu = 21,8 \text{ tonnes} \cdot \text{m}^{-3}$$

5) Il y a 8 sites tétraédriques dans une structure cfc.

Si on découpe le gros cube (d'arête  $a$ ) en 8 petits cubes (d'arête  $\frac{a}{2}$ ), les sites tétraédriques sont au centre de ces 8 petits cubes.

\* Il y a 4 atomes de Pt par maille et 8 sites tétraédriques  $\Rightarrow$  8 atomes de X par maille



5) b) on a  $\frac{a\sqrt{3}}{4} = R_{Pt} + R_X$

$\frac{1}{4}$  de la diagonale du cube

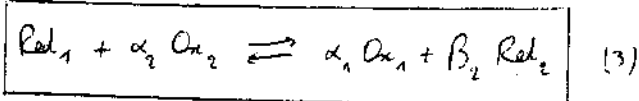
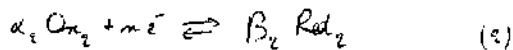
$$\text{or } a = R_{Pt} 2\sqrt{2}$$

$$\Rightarrow R_{Pt} \frac{2\sqrt{2}\sqrt{3}}{4} = R_{Pt} + R_X$$

$$\Rightarrow R_X = R_{Pt} \left( \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) = 0,0310 \text{ nm} = 31,0 \text{ pm}$$

II) Le platine en solution (à  $T = T^\circ = 298 \text{ K}$ )

A) Oxydo-réduction : aspect théorique :



$$2) K^\circ(T) = Q_{\text{eq}}(T) = \frac{a_{\text{Ox}_1}^{\alpha_1} a_{\text{Red}_2}^{\beta_2}}{a_{\text{Red}_1}^{\alpha_1} a_{\text{Ox}_2}^{\alpha_2}}$$

loi d'action des masses :

$$\Delta_n G_3^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T)$$

$$(3) = (1) + (2) \Rightarrow \Delta_n G_3^\circ = \Delta_n G_1^\circ + \Delta_n G_2^\circ$$

$$\text{or } \Delta_n G_1^\circ = +nF E_1^\circ \text{ et } \Delta_n G_2^\circ = -nF E_2^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta_n G_3^\circ = nF (E_1^\circ - E_2^\circ) = -RT \ln K^\circ$$

$$\Rightarrow n (E_2^\circ - E_1^\circ) = \frac{RT}{F} \ln K^\circ = 0,06 \log K^\circ \quad \text{à } 298 \text{ K}$$

$$\Rightarrow \log K^\circ = \frac{n}{0,06} (E_2^\circ - E_1^\circ)$$

3) a) réaction totale  $\Rightarrow K^\circ > 10^4 \Rightarrow \log K^\circ > 4$

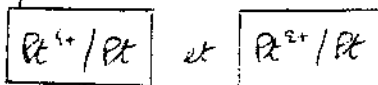
$$\Rightarrow \frac{n \Delta E^\circ}{0,06} > 4 \Rightarrow \Delta E^\circ > \frac{0,24}{n} \quad \checkmark$$

3) b)  $K^\circ < 10^{-4} \Rightarrow \log K^\circ < -4$

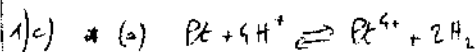
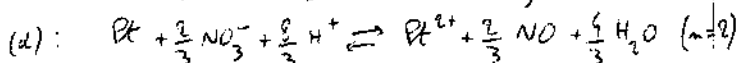
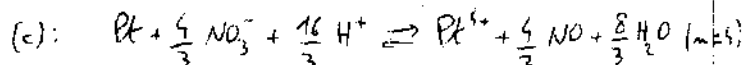
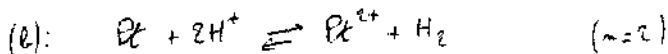
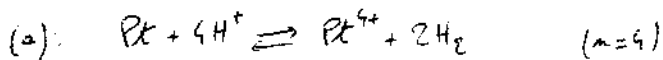
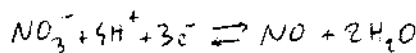
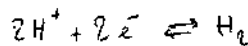
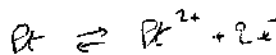
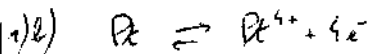
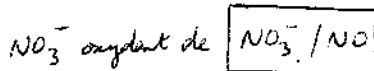
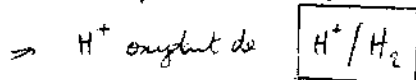
$$\Rightarrow \frac{n \Delta E^\circ}{0,06} < -4 \Rightarrow \Delta E^\circ < \frac{-0,24}{n} \quad \checkmark$$

B) Oxydo-réduction : aspect pratique :

1) a) \* Le platine est le réducteur des couples



\* acide nitrique :  $\text{H}^+ + \text{NO}_3^-$

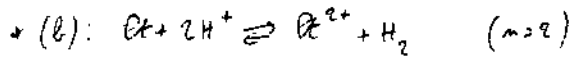


$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Pt}^{4+}/\text{Pt}) = 0,00 - 1,15 = -1,15 \text{ V}$$



$$\frac{-0,24}{4} = -0,06 \rightarrow -1,15 < -0,06$$

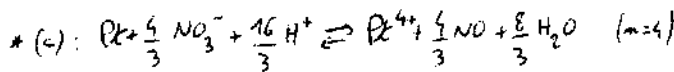
→ réaction qui n'a quasiment pas lieu.



$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) = -1,13 \text{ V}$$

$$\frac{-0,24}{2} = -0,12 \quad -1,13 < -0,12$$

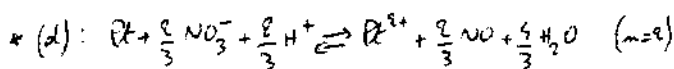
→ réaction qui n'a quasiment pas lieu.



$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - E^\circ(\text{Pt}^{4+}/\text{Pt}) = 0,96 - 1,15 = -0,19 \text{ V}$$

$$\frac{-0,24}{4} = -0,06 \rightarrow -0,19 < -0,06$$

→ réaction qui n'a quasiment pas lieu.

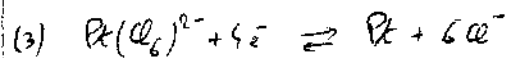
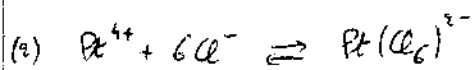
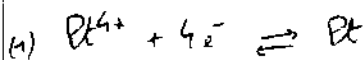
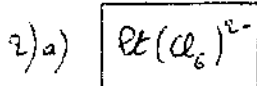


$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - E^\circ(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) = 0,96 - 1,19 = -0,23 \text{ V}$$

$$\frac{-0,24}{2} = -0,12 \quad -0,23 < -0,12$$

→ réaction qui n'a quasiment pas lieu.

→ Toutes ces réactions n'ont quasiment pas lieu.



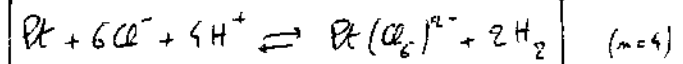
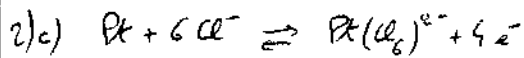
$$(3) = (1) - (2) \rightarrow \Delta_r G_3^\circ = \Delta_r G_1^\circ - \Delta_r G_2^\circ$$

$$\Rightarrow -4 \int E^\circ(\text{Pt}(\text{Cl}_6)^{2-}/\text{Pt}) = -4 \int E^\circ(\text{Pt}^{4+}/\text{Pt}) - (-RT \ln \beta(\text{Pt}(\text{Cl}_6)^{2-}))$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow E^\circ(\text{Pt}(\text{Cl}_6)^{2-}/\text{Pt}) &= E^\circ(\text{Pt}^{4+}/\text{Pt}) - \frac{RT}{4F} \ln \beta(\text{Pt}(\text{Cl}_6)^{2-}) \\ &= E^\circ(\text{Pt}^{4+}/\text{Pt}) - \frac{0,06}{4} \log \beta(\text{Pt}(\text{Cl}_6)^{2-}) \end{aligned}$$

$$E^\circ(\text{Pt}(\text{Cl}_6)^{2-}/\text{Pt}) = 1,15 - \frac{0,06}{4} \log(2,15 \cdot 10^{27})$$

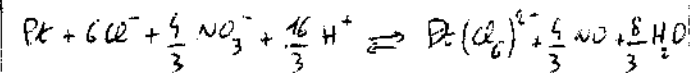
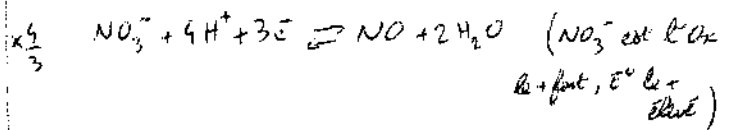
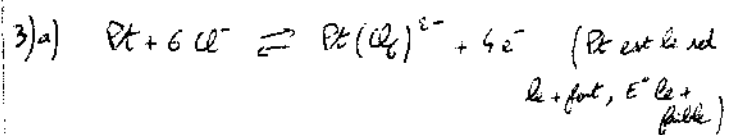
$$E^\circ(\text{Pt}(\text{Cl}_6)^{2-}/\text{Pt}) = 0,74 \text{ V}$$



2) d)  $\Delta E^\circ = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Pt}(\text{Cl}_6)^{2-}/\text{Pt}) = 0,00 - 0,74 = -0,74 \text{ V}$

$$n=4 \Rightarrow \frac{-0,24}{4} = -0,06 \quad -0,74 < -0,06$$

→ la réaction n'a quasiment pas lieu.



$$n=4 \quad \text{cf II) A) c)} \Rightarrow \log K^\circ = \frac{4}{0,06} (E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - E^\circ(\text{Pt}(\text{Cl}_6)^{2-}/\text{Pt}))$$

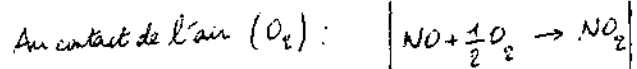
$$\log K^\circ = \frac{4}{0,06} (0,96 - 0,74) = 14,7$$

$$K^\circ = 4,64 \cdot 10^{14} > 10^4$$

→ la réaction est totale.

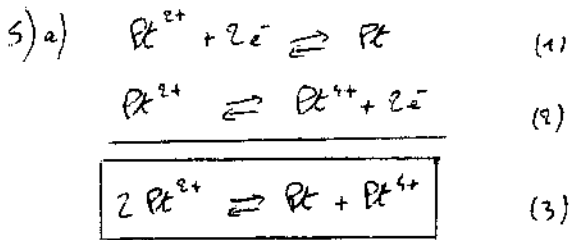
3) b) On obtient donc NO qui se forme.

structure de Lewis  $\cdot \ddot{\text{N}} = \ddot{\text{O}} \cdot \rightarrow$  pas stable ( $\text{e}^-$  oscillatoire)



L'air la formation de  $\text{NO}_2$ , c'est normal.

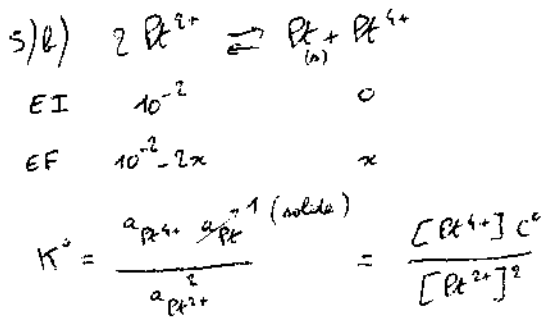
4) Le platine est un métal noble car il est très stable. Il n'est ni attaqué par de l'acide nitrique, ni par de l'acide chlorhydrique (même si il est attaqué quand on a présence d'ions chlorure par de l'acide nitrique). Ceci est dû au fait que la densité d'immunité du métal platine est très vaste ( $E^\circ(\text{Pt}^{4+}/\text{Pt})$  et  $E^\circ(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt})$  sont relativement élevés).



(3) = (1) + (2)  $\Rightarrow \Delta_r G_3^\circ = \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ$   
 $\Rightarrow -RT \ln K^\circ = -2 \int E^\circ(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) + 2 \int E^\circ(\text{Pt}^{4+}/\text{Pt}^{2+})$   
 $\Rightarrow \frac{RT}{2F} \ln K^\circ = E^\circ(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) - E^\circ(\text{Pt}^{4+}/\text{Pt}^{2+})$   
 $\Rightarrow 0,03 \log K^\circ = E^\circ(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) - E^\circ(\text{Pt}^{4+}/\text{Pt}^{2+})$

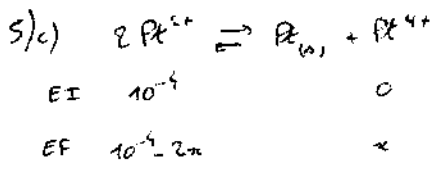
(4):  $\text{Pt}^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Pt}$   
(4) = (1) - (2)  $\Rightarrow \Delta_r G_4^\circ = \Delta_r G_1^\circ - \Delta_r G_2^\circ$   
 $-4 \int E^\circ(\text{Pt}^{4+}/\text{Pt}) = -2 \int E^\circ(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) - 2 \int E^\circ(\text{Pt}^{4+}/\text{Pt}^{2+})$   
 $\Rightarrow E^\circ(\text{Pt}^{4+}/\text{Pt}^{2+}) = 2 E^\circ(\text{Pt}^{4+}/\text{Pt}) - E^\circ(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt})$   
 $\Rightarrow 0,03 \log K^\circ = 2 (E^\circ(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) - E^\circ(\text{Pt}^{4+}/\text{Pt}))$   
 $= 2 (1,13 - 1,15) = 0,08$

$\Rightarrow K^\circ = 464$



$K^\circ = \frac{x}{(10^{-2} - 2x)^2} = 464$   
 $x = 464 (10^{-2} - 2x)^2 \Rightarrow x = 464 (10^{-4} - 4 \cdot 10^{-2} x + 4x^2)$   
 $1856 x^2 - 19,56 x + 4,64 \cdot 10^{-2} = 0$   
 $\Rightarrow \begin{cases} x = 6,93 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ x = 3,61 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}$   
or  $10^{-2} - 2x > 0 \quad (= [\text{Pt}^{2+}])$   
 $\Rightarrow x = 3,61 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\Rightarrow [\text{Pt}^{4+}] = 3,61 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 $[\text{Pt}^{2+}] = 2,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



$K^\circ = \frac{x}{(10^{-4} - 2x)^2} = 464$   
 $\Rightarrow x = 464 (10^{-8} - 4 \cdot 10^{-4} x + 4x^2)$   
 $1856 x^2 - 1,186 x + 4,64 \cdot 10^{-6} = 0$   
 $\Rightarrow \begin{cases} x = 6,35 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ x = 3,94 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}$   
or  $10^{-4} - 2x > 0 \Rightarrow x = 3,94 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

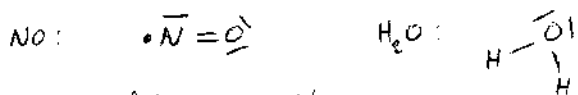
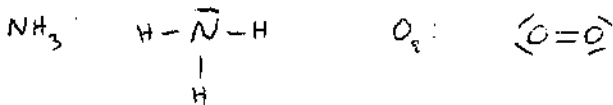
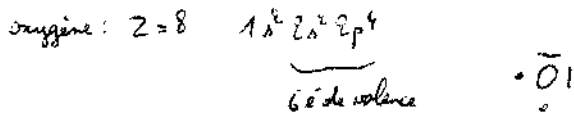
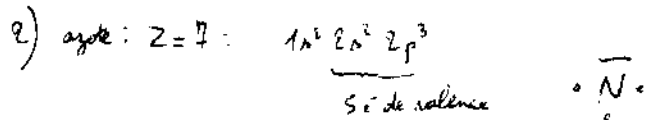
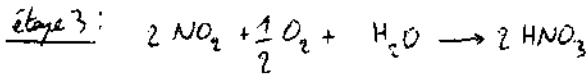
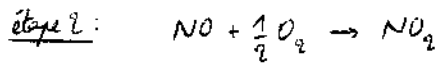
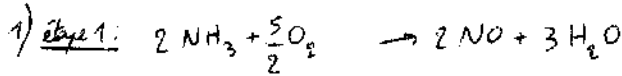
$\Rightarrow [\text{Pt}^{4+}] = 3,94 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 $[\text{Pt}^{2+}] = 9,21 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

1<sup>ère</sup> cas:  $C = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} : \frac{[\text{Pt}^{4+}]}{10^{-2}} = 0,278$

2<sup>ème</sup> cas:  $C = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} : \frac{[\text{Pt}^{2+}]}{10^{-4}} = 0,921$

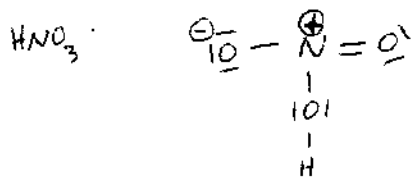
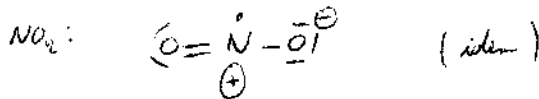
$\Rightarrow \text{Pt}^{2+}$  se dissout davantage si les concentrations sont plus élevées.

III) Le platine : un catalyseur efficace.



(l'électrostatique est sur N

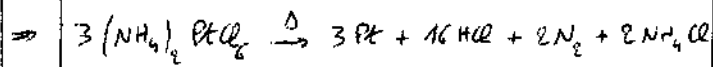
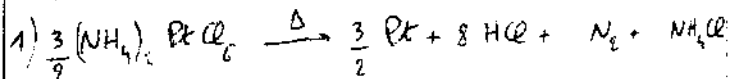
et pas sur O car l'oxygène est + électro-négatif que l'azote)  
 $\Rightarrow$  vérifie en 1<sup>er</sup> la règle de l'octet



- 3) no(N) dans:  $\text{NH}_3$ : -III ( $+3 \times (+I) = 0$ )  
 $\text{NO}$ : +II ( $+1 + (-II) = 0$ )  
 $\text{NO}_2$ : +IV ( $+1 + 2 \times (-II) = 0$ )  
 $\text{HNO}_3$ : +V ( $+1 + 3 \times (-II) = 0$ )

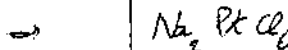
4) A chaque étape, l'azote voit son nombre d'oxydation augmenter. Il s'agit donc d'oxydations pour l'azote.  
 $\Rightarrow$  L'élément azote a été oxydé au cours de cette synthèse.

IV) Obtention industrielle du platine à partir du minerai.

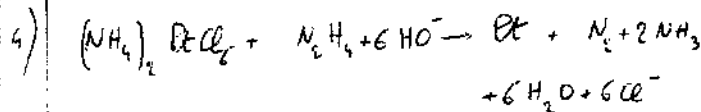


2) Pt dans son régime  $\rightarrow \text{Pt}(\text{Cl}_6)^{2-}$  (II) (B) (3-)

On ajoute du chlorure de sodium, donc  $\text{Na}^+$

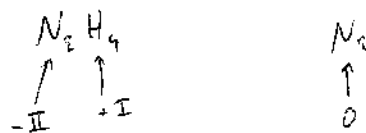


3) Cette progression synthétique sert à purifier les cristallins.  
 En effet, les impuretés ne cristallisent pas - être pas dans le réseau  $\text{Na}_2 \text{PtCl}_6$  (le réseau étant peut-être différent de celui de  $(\text{NH}_4)_2 \text{PtCl}_6$  et la taille des interstices différente).



$\Rightarrow$  le platine passe du nombre d'oxydation +IV au nombre d'oxydation 0 (dans  $\text{Pt}_{(0)}$ )

$\Rightarrow$  le platine a été réduit.



$\Rightarrow$  une partie de l'azote (celui de  $\text{N}_2\text{H}_4$ ) a été oxydé.

Justification des nombres d'oxydation:

\* liaison Pt-Cl dans  $(\text{NH}_4)_2 \text{PtCl}_6$   
 $\chi_{\text{Cl}} = 3,16 > \chi_{\text{Pt}} = 2,28 \Rightarrow \text{no}(\text{Cl}) = -I$  (halogène)

\* liaison N-Pt dans  $(\text{NH}_4)_2 \text{PtCl}_6$   
 $\chi_{\text{N}} > \chi_{\text{Pt}} \Rightarrow \text{no}(\text{N}) = -III$

\* liaison N-H:  $\chi_{\text{N}} > \chi_{\text{H}} \Rightarrow \chi_{\text{H}} = +I$

⋮