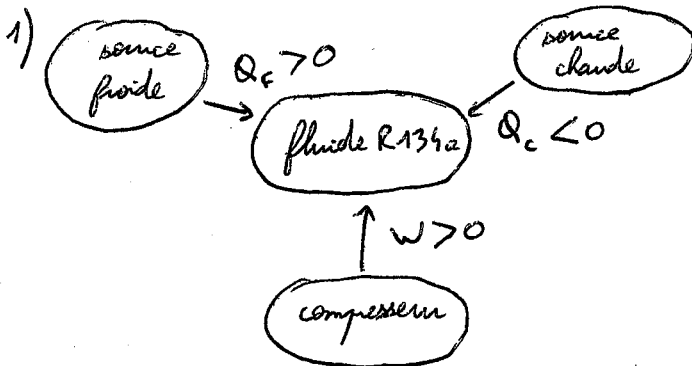


PRINCIPE :

Pour une climatisation, le fluide reçoit du travail de la part du compresseur ($W > 0$), prend de l'énergie à la source froide ($Q_F > 0$) (c'est le but d'une climatisation!), et cède de l'énergie à la source chaude ($Q_C < 0$, Q_C étant reçue par le fluide).

L'air pulsé peut être identifié à la source froide (on souffle de l'air "froid" dans l'habitation).

2) Dans le condenseur, le fluide R134a va se liquéfier. En se liquéfiant, il va céder de l'énergie $\Rightarrow Q < 0$ (chaleur latente de liquéfaction < 0). Or $Q_C < 0$

$\Rightarrow$ le condenseur est au contact de la source chaude et du fluide R134a, et permet le transfert thermique du fluide R134a vers la source chaude.

3) Dans l'évaporateur, le fluide R134a va s'évaporer. En se vaporisant, le fluide acquiert de l'énergie $\Rightarrow Q > 0$ (chaleur latente de vaporisation > 0).

Or $Q_F > 0$

$\Rightarrow$ l'évaporateur est au contact de la source froide et du fluide R134a, et permet le transfert thermique de la source froide vers le fluide R134a.

4) Dans le compresseur, la transformation idéale subie par le fluide est une transformation adiabatique et réversible, donc isentropique.

En effet, le but d'un compresseur est de fournir un travail au fluide, mais pas de chaleur ($\Rightarrow$ adiabatique). De plus, le cas idéal est le cas réversible. Dans ce cas, le travail indiqué est égal au travail de compression.

$$dh = T df + v dP = \delta w_t$$

$\uparrow$ isentropique

2^{ème} identité thermo

$$dh + \underbrace{df_F}_{\text{négligeable}} + \underbrace{df_P}_{\text{adiabatique}} = \delta w_i + \delta w_c \quad (\text{bilan enthalpique})$$

$$\Rightarrow w_i = w_c$$

Dans ce cas, le travail indiqué sert uniquement à traverser le fluide de l'état 1 jusqu'à l'état 2.

Lors d'une compression, la température du fluide augmente.

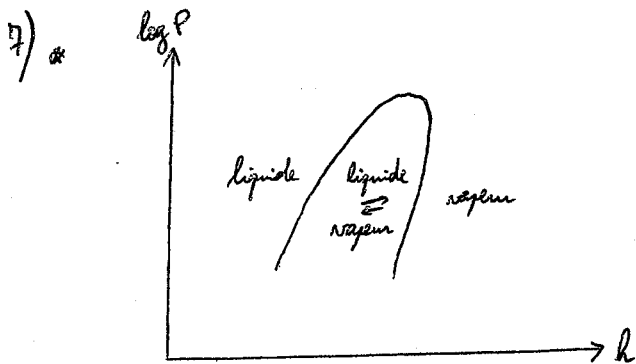
Si le fluide est un gaz parfait avec $\gamma = c_p/c_v$, lors d'une évolution isentropique, on a (loi de Laplace):

$$P V^\gamma = c \Rightarrow P^{1-\gamma} T^\gamma = c \Rightarrow T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

5) Dans le détendeur, la transformation idéale subie par le fluide est une transformation isentropique. En effet, le détendeur idéal est calorifugé (évolution adiabatique du fluide) et la transformation est réversible. adiabatique + réversible = isentropique

- 6) L'évaporateur est au contact de la source froide et prend de l'énergie à la source froide (air + eau de l'habitat). L'eau de l'habitat va pouvoir se liquéfier au contact de l'évaporateur en cédant de l'énergie, ou bien se condenser pour former du givre.

Etude du DIAGRAMME $\log(P), h$ (ANNEXE 1)



car $h_{\text{vapeur}} > h_{\text{liquide}}$ (à P donnée)

* 2^{ème} loi deoule pour un gaz parfait :

$$dh = c_p dT$$

⇒ les isothermes sont des isenthalpes, donc des verticales.

* ce n'est évidemment pas le cas dans le domaine liquide $\rightleftharpoons$ vapeur ($T = c^{\text{te}} \Rightarrow P = c^{\text{te}} \Rightarrow$ horizontale) (car système monovariant)

* dans le domaine de la vapeur, ce n'est pas le cas non plus, les isothermes ne sont pas des verticales.

* Toutefois, si la pression est faible, on se rapproche du comportement d'un gaz parfait ; et effectivement sur le diagramme en bas à droite, les isothermes tendent à être verticales.

- 8) Le cycle est parcouru dans le sens trigonométrique.

En effet, par exemple, sur la partie basse du cycle (de 4 à 1), le fluide est en contact avec la source

froide. Or le fluide se vaporise au contact de la source froide (cf 3)), d'où le sens de parcours du cycle.

- 3) 1 → 2: $P \uparrow \Rightarrow$ compresseur

on suit une isentropique

- 2 → 3: liquéfaction $\Rightarrow$ condenseur

$$P = c^{\text{te}} \Rightarrow \text{isobare}$$

- 3 → 4: $P \downarrow \Rightarrow$ détente $\Rightarrow$ détendeur

on suit une isenthalpe

- 4 → 1: vaporisation $\Rightarrow$ évaporateur

$$P = c^{\text{te}} \Rightarrow \text{isobare}$$

- 10) Dans le compresseur, le fluide subit une transformation isentropique (on suit une isentropique pour aller de 1 à 2).

→ transformation adiabatique et réversible.

→ compresseur centrifuge et pas de frottements.

- 11) Pour le fluide traversant le compresseur, on écrit un bilan enthalpique : $\Delta h + \Delta \cancel{p/c} + \cancel{\Delta p/\rho} = \cancel{w_i} + \cancel{q}$
négligés adiabatique

$$\Rightarrow w_{\text{comp}} = h_2 - h_1$$

lecture graphique : $h_1 = 404 \text{ kJ.kg}^{-1}$
 (en extrapolant) $h_2 = 438 \text{ kJ.kg}^{-1}$

$$\Rightarrow w_{\text{comp}} = h_2 - h_1 = 34 \text{ kJ.kg}^{-1} > 0$$

$w_{\text{comp}} > 0$ OK car le fluide reçoit effectivement un travail.

- 12) Pour le fluide traversant l'évaporateur :

$$\Delta h = \cancel{w_i} + q \Rightarrow q = h_1 - h_4$$

pas de parties mobiles

lecture graphique : $h_1 = 404 \text{ kJ.kg}^{-1}$
 $h_4 = 272 \text{ kJ.kg}^{-1}$

$$q_c = h_1 - h_4 = 132 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} > 0$$

$q_c > 0$ OK car le fluide perd effectivement de l'énergie à la source froide (air de l'habitable).

13) efficacité $e = \frac{\text{but}}{\text{coût}} = \frac{\text{perte de l'énergie à la source froide}}{\text{travail de compression}}$

$$e = \frac{q_c}{w_{\text{comp}}} = \frac{132}{34} = 3,9$$

Ce résultat est tout à fait raisonnable.

14) * 1^{er} principe: $\Delta U = Q_c + Q_F + W = 0$
↑ cycle

* égalité de Clausius (cas réversible): $\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_F}{T_F} = 0$

$$e = \frac{Q_F}{W} = \frac{Q_F}{-Q_c - Q_F} = \frac{-1}{1 + \frac{Q_c}{Q_F}}$$

$$\text{or } \frac{Q_c}{Q_F} = -\frac{T_c}{T_F} \Rightarrow e = \frac{-1}{1 - \frac{T_c}{T_F}} = \frac{T_F}{T_c - T_F}$$

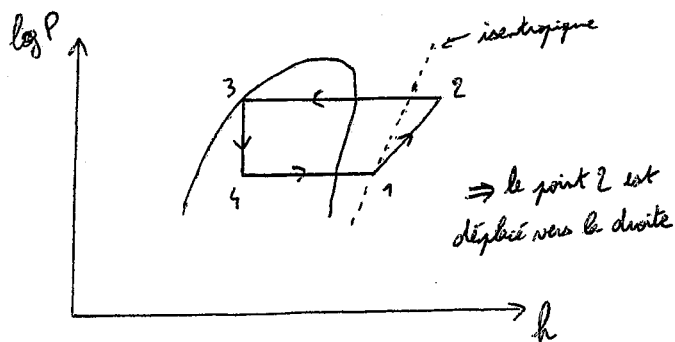
$$T_c = T_{\text{max}} = 63^\circ\text{C} = 336\text{K} (=T_2)$$

$$T_F = T_{\text{min}} = 0^\circ\text{C} = 273\text{K} (=T_4)$$

$\Rightarrow e = 4,3 > 3,9$ OK car l'efficacité est maximale dans le cas réversible.

15) Si l'évolution dans le compresseur est adiabatique mais non réversible, alors $s_2 > s_1$ d'après le

second principe: $s_2 - s_1 = \Delta s_{\text{échange}} + \Delta s_{\text{créé}}$
adiabatique ↑ 0 car irréversible



16) $P_{\text{comp}} = \dot{m} w_{\text{comp}} = 0,15 \times 34 = 5,1 \text{ kW}$

or à 2400 tr/min, $P_{\text{motrice}} = 30 \text{ kW}$

surconsommation relative: $\frac{5,1}{30} = 17\%$

ETUDE DU BLOC DETENDEUR - SONDE

(ANNEXE 2)

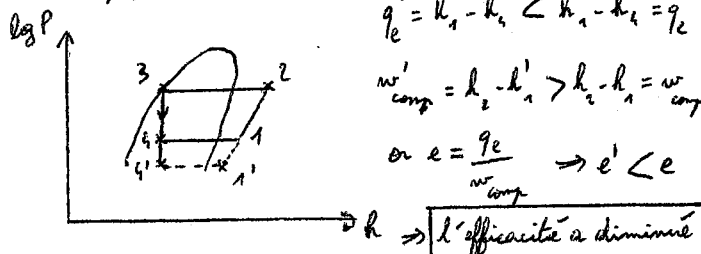
17) Si $T_{\text{en sortie de l'évaporateur}}$ est trop faible, c'est que l'échange de chaleur entre le fluide et l'air de l'habitable est insuffisant. Bien que l'échange ait le temps de se faire, il faut diminuer le débit massique. D'autre part, si on diminue la basse pression, la température du fluide va diminuer, donc l'échange va augmenter entre le fluide et l'air de l'habitable. $\Rightarrow$ il faut diminuer la basse pression.

18) on veut $T_{\text{habitable}} \searrow \Rightarrow T_{\text{soie}} \searrow \Rightarrow P_{\text{soie}} \searrow$
 $\Rightarrow$ le diaphragme monte $\Rightarrow$ la bille monte $\Rightarrow$ la section de passage $\searrow \Rightarrow \dot{m} \searrow$ et $P_{\text{basse}} \searrow \Rightarrow$ car augmente l'échange thermique (cf 17)) $\Rightarrow T_{\text{habitable}} \searrow$ OK!

19) * tendance donnée par le cas idéal (Carnot):

$$e = \frac{T_F}{T_c - T_F} \Rightarrow \text{à } T_c = c^{\text{te}}, \text{ si } T_F \searrow, e \searrow$$

* ici, si on suppose que la compression se fait sur la même isentropique:



$$q'_c = h'_1 - h'_2 < h_1 - h_2 = q_c$$

$$w'_{\text{comp}} = h_2 - h'_1 > h_2 - h_1 = w_{\text{comp}}$$

$$\text{or } e = \frac{q_c}{w_{\text{comp}}} \Rightarrow e' < e$$

$\Rightarrow$ l'efficacité a diminué

ETUDE DU DIAGRAMME ENTROPIQUE (T, Δ):

20) $\Delta \Delta_4 = \Delta_4 - \Delta_3$

ou $\Delta_3 = \Delta_2(50^\circ\text{C}) = 1,245 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

lecture graphique (en entraplant) grâce aux courbes isothermes: $x_4 = 0,37$

ou l'entropie est une fonction extensive

$\Rightarrow \Delta_4 = x_4 \Delta_{sr}(0^\circ\text{C}) + (1-x_4) \Delta_2(0^\circ\text{C})$

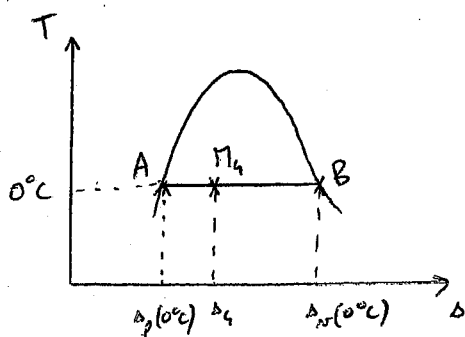
$\Rightarrow \Delta_4 = 0,37 \times 1,717 + (1-0,37) \times 1,003$

$\Delta_4 = 1,267 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Rightarrow \Delta_4 - \Delta_3 = 22 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

21) On peut utiliser la règle des moments:

$x_4 = \frac{\Delta_4 - \Delta_2(0^\circ\text{C})}{\Delta_{sr}(0^\circ\text{C}) - \Delta_2(0^\circ\text{C})} = \frac{AM_4}{AB}$



22) * 2^{ème} identité thermo: $dh = T ds + v dp$ isobare

* 2^{ème} loi deoule (gaz parfait): $dh = c_p dT$

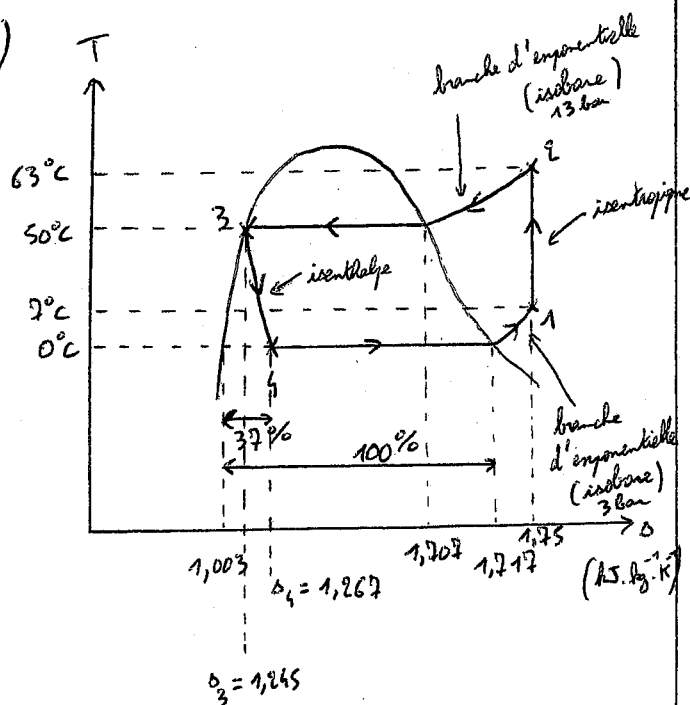
$\Rightarrow T ds = c_p dT \Rightarrow ds = c_p \frac{dT}{T}$

$\Rightarrow s - s_0 = c_p \ln \frac{T}{T_0}$

$\Rightarrow T = T_0 \exp\left(\frac{s - s_0}{c_p}\right)$

$\Rightarrow$ branche d'exponentielle.

23)



24) sens de parcours du cycle: sens trigonométrique

car $\int_1^2 T ds > 0$ car $q_f > 0$ (le fluide prend de l'énergie à la source froide).

* $\oint_{\text{cycle}} T ds < 0 \Rightarrow Q_{\text{cycle}} < 0$

* $\Delta U_{\text{cycle}} = 0 = Q_{\text{cycle}} + W_{\text{cycle}}$
cycle 1^{er} principe

$\Rightarrow W_{\text{cycle}} > 0$

OK car c'est un cycle inversé (non moteur) (climatisation). On tourne bien dans le sens trigonométrique.

ETUDE DU CIRCUIT D'AIR PULSE

25) Le fluide traversant l'évaporateur prend l'énergie à de l'air de l'habitable.

$\Rightarrow$ la puissance transférée à l'air de l'habitable par le système de climatisation est négative.

$\dot{Q}_{\text{th regne par le fluide de 4 à 1}} = \dot{V}_m q_2 = \dot{V}_m (h_1 - h_4)$
 $= 0,15 \times 132 = 20 \text{ kW}$

$$\dot{P}_{\text{cédée par l'air de l'habitable}} = 20 \text{ kW}$$

$$\dot{P}_{\text{transférée à l'air de l'habitable par la clim}} = -20 \text{ kW}$$

26) D'autre part, la puissance reçue par l'air de l'habitable vaut :

$$\dot{P} = \dot{V}_{m, \text{air}} \Delta h_{\text{air}} = \dot{V}_{m, \text{air}} c_{p, \text{air}} \Delta T_{\text{air}}$$

$\uparrow$
 $(20^\circ\text{C} - 35^\circ\text{C})$

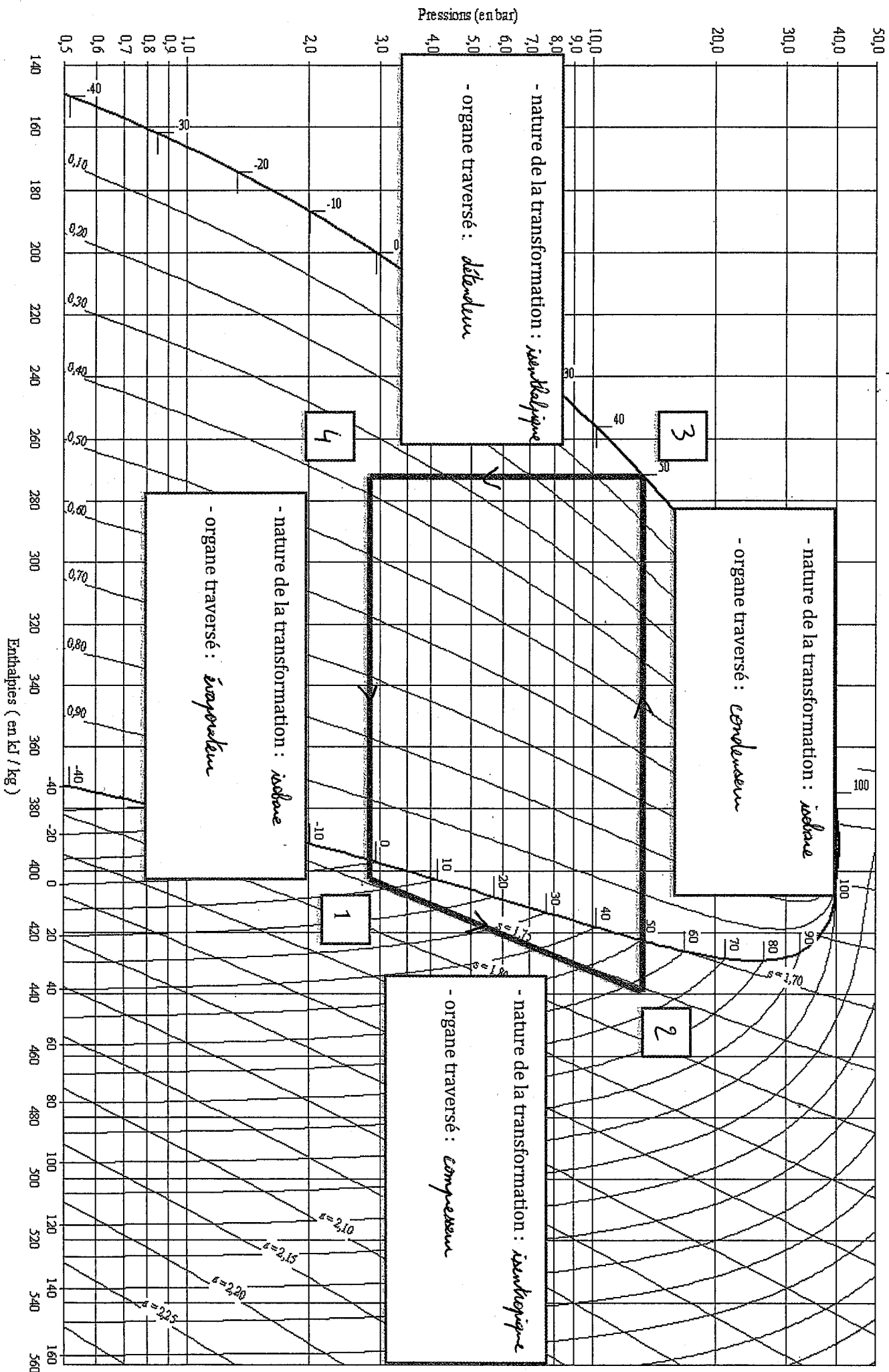
$$\Rightarrow \dot{V}_{m, \text{air}} = \frac{-\dot{P}_m (h_1 - h_4)}{c_{p, \text{air}} \Delta T_{\text{air}}}$$

$$= \frac{-20 \cdot 10^3}{1005 \times (20 - 35)}$$

$$\dot{V}_{m, \text{air}} = 1,3 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

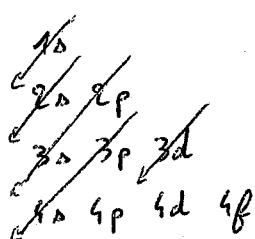
27) à 2400 tr/min, $\dot{P}_{\text{motrice}} = 30 \text{ kW}$

consommation relative : $\frac{600}{30 \cdot 10^3} = 2\%$

$\log P$ 

I) Elément et cristalllographie:I-1.1) * $Z = 26$ = nombre de charges dans le noyau $\Rightarrow 26$ protons* $A = 56$ = nombre de masses dans le noyau $\Rightarrow 56$ protons + neutrons $\Rightarrow$ 26 protons et 30 neutrons

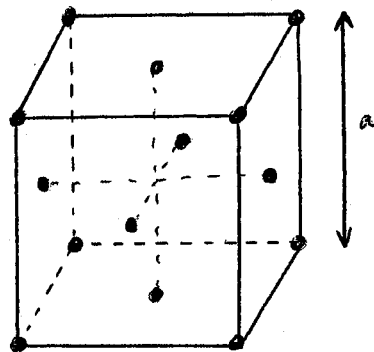
I-1.2)

* régle de Klechkowski: les sous-couches sont remplies à $(n+l)$ croissant, avec n le nombre quantique principal et l le nombre quantique secondaire.A $(n+l)$ constant, on remplit à n croissant.* régle de Hund: Dans une sous-couche donnée, les électrons se placent d'abord avec des spins identiques avant de se placer avec des spins contraires.* principe d'exclusion de Pauli: Deux électrons ne peuvent pas avoir les 4 mêmes nombres quantiques.fer $\Rightarrow 26$ protons $\Rightarrow 26 e^-$
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ $\Rightarrow$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ I-1.3) Le fer a 2 électrons de valence.En effet, $n_{\text{max}} = 4$ ($4s^2 \Rightarrow 2 e^-$ de valence).ion ferreux Fe^{2+} : on retire les 2 e^- les + externes ($4s$) Fe^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$ ion ferrique Fe^{3+} : on retire 3 e^- les + externes (2: $4s$ et 1: $3d$) Fe^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ I-1.4) Le fer appartient aux métaux de transition.

En effet, on termine le remplissage par un électron d.

I-1.5) $M_F \neq 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ car il y a d'autres isotopes pour le fer que ^{56}Fe .

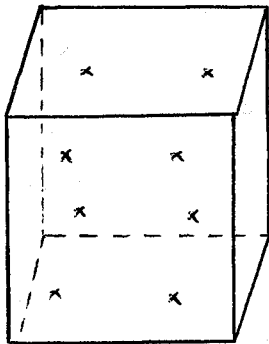
I-2.1)

1 atome à chaque sommet du cube
+ 1 atome au centre de chaque faceI-2.2) * compacité $C = \frac{\text{volume occupé par les atomes}}{\text{volume de la maille}}$ * sommets du cube: $8 \times \frac{1}{8} = 1$ atome
 $\nwarrow$ partagé dans 8 maillescentre des faces: $6 \times \frac{1}{2} = 3$ atomes
 $\nwarrow$ partagé dans 2 mailles $\Rightarrow 4$ atomes par maille.* $C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$ avec a le paramètre de mailleet r le rayon d'un atome

* contact entre 2 atomes sur la diagonale d'une face

 $\Rightarrow a\sqrt{2} = 4r \Rightarrow r = \frac{a}{2\sqrt{2}}$ * $C = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2\sqrt{2}}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6}$ $\Rightarrow$ $C = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$

I-2-3) Il y a 8 sites tétraédriques au centre des 8 petits cubes de côté $\frac{a}{2}$.



I-2-4) sites octaédriques:

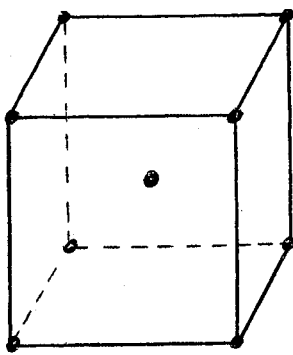
* 1 au centre de la maille

* au milieu de chaque arête $\Rightarrow 12 \times \frac{1}{4} = 3$
↑ partagé dans 4 mailles

$\Rightarrow$ 4 sites octaédriques

I-2-5) Il y a donc 2 fois plus de sites tétraédriques que de sites octaédriques.

I-3-1)



1 atome à chaque sommet du cube
 + 1 atome au centre du cube

I-3-2) * sommets du cube : $8 \times \frac{1}{8} = 1$ atome

centre du cube : 1 atome

$\Rightarrow$ 2 atomes par maille

$$* C = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$$

* contact entre 2 atomes sur la diagonale du cube
 $\Rightarrow a\sqrt{3} = 4r \Rightarrow r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

$$* C = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^3}{a^3} \Rightarrow C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$$

I-3-3) Pour la structure cubique centrée, les sites octaédriques ne sont pas symétriques.

Ce sont les centres de chaque face et les milieux de chaque arête.

* centre des faces : $6 \times \frac{1}{2} = 3$ sites par maille
↑ partagés dans 2 mailles

* milieu des arêtes : $12 \times \frac{1}{4} = 3$ sites par maille
↑ partagés dans 4 mailles

$\Rightarrow$ 6 sites octaédriques dans la maille.

I-4) $0,147 \times 359,1 > 0,067 \times 286,6 !!$

donc les sites octaédriques sont de dimension plus grande dans l'austénite que dans le fer α .

D'avantage de type d'atomes vont pouvoir se loger dans les sites octaédriques de l'austénite (notamment des atomes de rayon "important").

I-5-1)

* fer α : $\mu = \frac{\text{masse d'une maille}}{\text{volume d'une maille}} = \frac{2 \text{ atomes par maille} \times \text{masse d'un atome}}{a^3}$

$$\mu = \frac{2 \times \frac{M_{Fe}}{N_A}}{a^3}$$

$$\mu = \frac{2 \times 55,847 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (286,6 \cdot 10^{-12})^3} = 7881 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

* austénite : 4 atomes par maille :

$$\mu = \frac{4 \pi \epsilon}{N_A a^3} = \frac{4 \times 55,847 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (353,1 \cdot 10^{-12})^3} = 8013 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

I-5.2) Si les densités (donc les masses volumiques)

des 3 variétés sont identiques, alors que les compacités sont différentes, c'est que le rayon des atomes de fer varie selon les variétés. On a alors certaines structures ne sont pas compactes.

II) Oxydation en voie sèche :

II-1.1) C'est l'approximation d'Ellingham : si aucun

des constituants ne subit de changement d'état entre T° et T , alors $\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T^\circ) = c^k$

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T^\circ) = c^k$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T^\circ) - T \Delta_r S^\circ(T^\circ)$$

ordonnée à l'origine : $\Delta_r H^\circ$

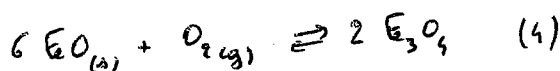
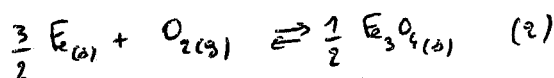
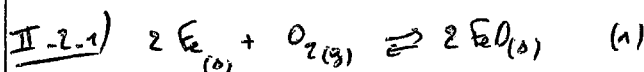
pente : $-\Delta_r S^\circ$

II-1.2)

$$n_O(\text{Fe dans Fe}_{(s)}) = 0$$

$$n_O(\text{Fe dans FeO}_{(s)}) = +II \quad (x-2=0)$$

$$n_O(\text{Fe dans Fe}_3\text{O}_4_{(s)}) = +\frac{VIII}{III} \quad (3x-4 \times 2=0)$$

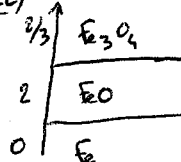


$$(4) = 4 \times (2) - 3 \times (1)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta_r G^\circ(T) &= 4 \Delta_r G^\circ(T) - 3 \Delta_r G^\circ(T) \\ &= 4 \times (-545,1 + 0,1254 T) \\ &\quad - 3 \times (-518,7 + 0,1251 T) \end{aligned}$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = -624,3 + 0,2503 T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

II-2.2) $\frac{2}{3}$



$\Rightarrow$ on s'intéresse aux couples $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ et FeO/Fe a priori

$$\Delta_r G^\circ_1(500 \text{ K}) = -456,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ_1(1000 \text{ K}) = -393,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ_2(500 \text{ K}) = -499,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

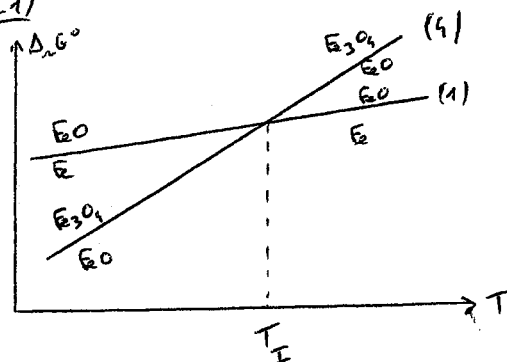
$$\Delta_r G^\circ_2(1000 \text{ K}) = -374,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Mais l'énoncé souhaite que l'on s'intéresse aux couples FeO/Fe et $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$?? dès à présent ?

$$\Delta_r G^\circ_2(500 \text{ K}) = -466,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ_2(1000 \text{ K}) = -388,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

II-3.1)



Si l'oxydant est au-dessus de la courbe, le réducteur en dessous.

Pour $T < T_I$, FeO oxydant de FeO/Fe et

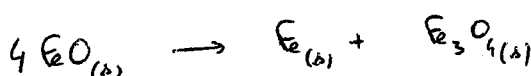
FeO réducteur de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ ont des domaines disjointes $\Rightarrow$ FeO n'est pas stable thermodynamiquement.

$$T_I \text{ telle que } \Delta_r G^\circ_4(T_I) = \Delta_r G^\circ_1(T_I)$$

$$-624,3 + 0,2503 T_I = -518,7 + 0,1251 T_I$$

$$T_I = 843,5 \text{ K} \quad (850 \text{ K graphiquement})$$

II-3.2)



II-3.3) C'est une dismutation, c'est-à-dire une réaction d'oxydoréduction dans laquelle une espèce chimique (ici FeO) joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur. Cette espèce, initialement présente à un seul degré d'oxydation, se trouve, après la réaction, sous forme de 2 espèces de degrés d'oxydation différents.

II-3.4) Pour $T < T_I$, il faut s'intéresser au couple $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{Fe}$, donc à l'équilibre (2).
D'où les domaines de stabilité.

III) Corrosion en voie aqueuse :

III-1.1) $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

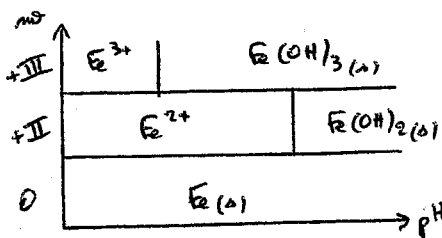
relation de Nernst : $E = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$

Or sur la frontière entre Fe^{3+} et Fe^{2+} , $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$ quelle que soit la convention choisie

$\Rightarrow E = 0,77 \text{ V}$

Cette valeur ne dépend pas de la concentration de trace.

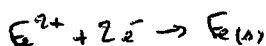
III-1.2) no (Fe dans $\text{Fe}_{(s)}$) = 0
no (Fe dans Fe^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$) = +II
no (Fe dans Fe^{3+} et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$) = +III



Les hydroxygènes sont à droite : $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$

Si on ajoute OH^- (pH ↑) à Fe^{3+} , on forme $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$

$\Rightarrow$ I : Fe^{3+} III : Fe^{2+} V : $\text{Fe}_{(s)}$



$E = E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{a_{\text{Fe}_{(s)}} \rightarrow 1 \text{ (solide)}}$

$\Rightarrow E = E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{(s)}) + 0,03 \log 0,01$
 $= -0,44 + 0,03 \log 0,01$
 $E = -0,5 \text{ V}$

III-2.1) Sur la frontière entre Fe^{3+} et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$:

* $[\text{Fe}^{3+}] = C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

* il apparaît le premier grain de précipité

$\Rightarrow K_{s2} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 \quad (\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)})$

$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \left(\frac{K_{s2}}{C_0} \right)^{1/3}$

ou $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = \text{p}K_e + \log [\text{OH}^-]$

$\text{pH} = \text{p}K_e + \log \left(\frac{K_{s2}}{C_0} \right)^{1/3} = 14 + \log \left(\frac{10^{-38}}{10^{-2}} \right)^{1/3}$

$\text{pH} = 14 + \log 10^{-12} \Rightarrow \text{pH} = 2 \quad \text{OK cf graph}$

III-2.2) De la même manière ($\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$)

$K_{s1} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = C_0 [\text{OH}^-]^2$

$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \left(\frac{K_{s1}}{C_0} \right)^{1/2}$

$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_e + \log \left(\frac{K_{s1}}{C_0} \right)^{1/2} = 14 + \log \left(\frac{10^{-15}}{10^{-2}} \right)^{1/2}$

$\text{pH} = 7,5 \quad \text{OK cf graph}$

III-2.3) cf III-1.2) : II : $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ IV : $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$

III-3.1) * corrosion : l'attaque du métal est thermodynamiquement possible et conduit à des espèces solubles.

* immunité : le métal ne subit aucune transformation chimique au contact de son milieu. Il est stable thermodynamiquement.

* passivation : l'attaque du métal est thermodynamiquement possible et conduit à la formation d'une couche de composé solide plus ou moins adhérent donc plus ou moins protecteur (oxyde ou hydroxyde) qui protège le métal d'une attaque ultérieure.

III-3.2) immunité : $\text{Fe}_{(s)}$

corrosion : Fe^{2+} et Fe^{3+}

passivation : $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$

III-3.3) * il faut imposer le potentiel et le pH de telle sorte que l'on se trouve dans le domaine d'immunité du fer.

* on peut aussi imposer le potentiel et le pH de telle sorte que l'on se trouve dans un domaine de passivation. Mais les hydroxydes de fer sont poreux, et donc l'oxydation se poursuivra.

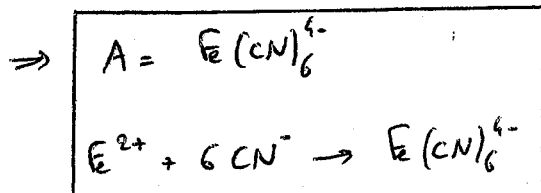
* on peut reconnaître le fer avec du zinc (cf galvanisation, électrolyse, ...).

III-3.4) L'aspect thermodynamique n'est pas suffisant pour bien décrire le phénomène de corrosion. Il faudrait prendre en compte l'aspect cinétique.

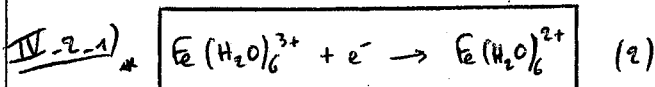
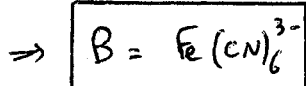
IV) Stabilité des complexes cyanés du fer :

IV-1.1) $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ de type AX_6

$\Rightarrow A$ est de type AX_6

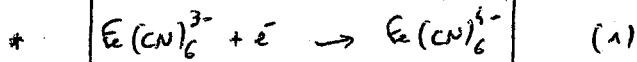


IV-1.2) oxydation du fer(II) en fer(III)



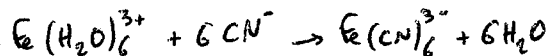
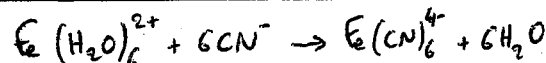
$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]}{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]}$$

$$E_2 = 0,77 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]}{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]}$$



$$E_1 = 0,35 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$$

IV-2.2)



$$K_1 = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}][\text{CN}^-]^6}$$

$$K_2 = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}][\text{CN}^-]^6}$$

car l'activité de l'eau est 1 (solvant).

IV-2.3) on a unité du potentiel à l'équilibre

$$\Rightarrow E_2 = E_1$$

$$\Rightarrow E_2^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]}{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]} = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$$

$$\Rightarrow E_2^\circ = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}][\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]}$$

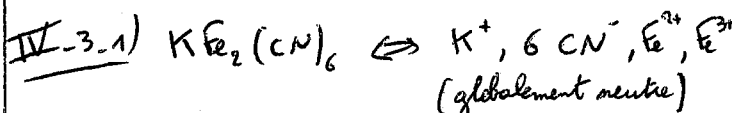
$$\frac{K_2}{K_1}$$

$$\Rightarrow E_2^\circ = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{K_2}{K_1}$$

$$\text{IV-2.4)} \Rightarrow \frac{K_2}{K_1} = 10^{\frac{E_2^\circ - E_1^\circ}{0,06}} = 10^{\frac{0,77 - 0,35}{0,06}} = 10^7$$

$$\Rightarrow K_2 \gg K_1$$

$\Rightarrow B (\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})$ est beaucoup plus stable que $A (\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})$.

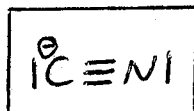


$\Rightarrow$ le fer est présent pour moitié au degré d'oxydation +II et " " " " " +III

IV-3.2)



CN⁻:



* La géométrie de cet ion est nécessairement linéaire car il n'est constitué que de 2 atomes !!
 ⇒ pas besoin de la méthode VSEPR !!

* Les électrons susceptibles d'être engagés dans une liaison chimique sont le doublet porté par le carbone (le doublet non liant).

Si on considère le carbone comme l'atome central, ça sera du type AX₂ ⇒ linéaire

⇒ les e⁻ susceptibles d'être engagés dans une liaison chimique lors de la formation d'un complexe avec le fer seront alignés avec l'ion CN⁻.

IV-3.3) Dans une maille:

$$* \text{fer: } 8 \text{ sommets} \times \frac{1}{8} = 1$$

↑
appartient à 8 mailles

$$* \text{cuivre: } 12 \text{ arêtes} \times \frac{1}{4} = 3$$

↑
appartient à 4 mailles

$$* \text{potassium: } 6 \text{ faces} \times \frac{1}{6} \text{ des faces} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

↑
appartient à 2 mailles

