

Banque filière PT

Epreuve de Physique C

Durée 4 h

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

L'utilisation des calculatrices est autorisée.

AVERTISSEMENT

Ce sujet comporte un problème de chimie et un problème de thermodynamique.

Il est **vivement conseillé** aux candidats de consacrer le même temps de travail au problème de chimie et au problème de thermodynamique, **les barèmes des deux problèmes étant identiques**.

La composition doit impérativement être faite sur deux copies séparées et numérotées séparément.

Chaque copie (et chaque page intercalaire) doit porter l'indication "Thermodynamique" ou l'indication "Chimie".

Chaque candidat reçoit, avec le sujet, un document réponse sur feuillet mobile, à rendre avec la copie de thermodynamique.

Au début de chaque partie, son "poids" dans le barème est indiqué en pourcentage, tant pour le problème de chimie que pour celui de physique.

CHIMIE

La résolution de ce problème nécessite la consultation de nombreuses données relatives aux faits chimiques ou aux valeurs numériques, qui sont regroupées dans l'annexe, à la fin de ce sujet de chimie. Il convient donc de consulter régulièrement ces données.

Les résultats numériques seront donnés avec trois chiffres significatifs. Il ra tenu compte de la qualité de la rédaction.

LE PLATINE

Introduction

Le platine est considéré comme un métal précieux. Dans la nature, on le trouve généralement associé à d'autres métaux tels que l'or, le nickel ou le cuivre.

Le platine, métal rare et coûteux, est apprécié pour certaines de ses propriétés qui le rendent unique. Environ 20% des produits manufacturés dans le monde contiennent du platine, ou sont produits à base de platine.

C'est un des métaux les plus denses. Hautement malléable, le platine est extrêmement résistant à l'oxydation et à la corrosion, même à de hautes températures. C'est un très bon conducteur de l'électricité et un puissant agent catalyseur. Ce métal possède une couleur blanche argentée et ne se ternit pas.

1. Le platine : élément et cristallographie (27% du barème du problème de chimie)

A. L'élément platine

Un des isotopes de l'élément platine a pour représentation : $^{195}_{78}\text{Pt}$

1. Donner la signification de chacun des nombres accolés ci-dessus au symbole Pt, pour cet isotope.
2. Après avoir rappelé les règles de remplissage des orbitales atomiques, indiquer la structure électronique de l'atome de platine (on rappelle qu'à partir de $n = 4$, les orbitales f sont à prendre en compte).
3. Le platine possède plusieurs isotopes naturels, qui sont indiqués en annexe.
 - 3.a. Rappeler le contenu de la notion d'isotopie.
 - 3.b. Déterminer la masse molaire du platine, à partir des abondances relatives de chacun des isotopes (ces abondances sont mentionnées en annexe).

B. La maille cristallographique du platine

Le platine cristallise dans le système cubique à faces centrées (c.fc).

1. Représenter la maille élémentaire du platine.
 2. Déterminer la coordinence des atomes de platine, ainsi que la distance minimale séparant deux atomes de platine voisins.
 3. On suppose que les atomes de platine sont des sphères indéformables, et que la structure est compacte : calculer le rayon de l'atome de platine. En déduire la compacité C de la structure, après l'avoir définie ; commenter .
 4. Déterminer la masse volumique μ du platine.
 5. Une impureté, notée X, vient se glisser dans les sites tétraédriques du réseau.
 - 5.a. Indiquer le nombre et la position de ces sites dans la maille du platine. Déduire la formule du composé obtenu dans le cas où tous les sites sont occupés.
 - 5.b. Exprimer, en fonction de R_{pt} le rayon maximum R_X des atomes d'impureté susceptibles d'occuper ces sites.
- Déterminer sa valeur numérique.

II. Le platine en solution (à $T = T^\circ = 298\text{ K}$) ; 38% du barème de chimie

A. Oxydo-réduction : aspect théorique

Considérons deux couples oxydo-réducteurs, notés Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 , de demi-équations :



On notera que la première de ces demi-équations est écrite avec la convention $\nu = +1$ **pour le réducteur 1**, et que la **deuxième** de ces demi-équations est alors écrite avec le **même nombre d'électrons que la première**.

1. Ecrire l'équation globale d'oxydo-réduction entre ces deux couples, le réducteur 1 étant réactif, avec la convention $\nu = -1$ **pour le réducteur 1** (il s'agit du platine solide, dans toutes les questions II.B.1 à II.B.3).
2. Définir sa constante d'équilibre $K^\circ(T)$ puis exprimer $\log K^\circ = f(E^\circ_2 - E^\circ_1)$.
3. Dans la suite, on nomme "totale" cette réaction si : $K^\circ > 10^4$ (à l'inverse, on considèrera qu'une réaction n'a quasiment pas lieu lorsque $K^\circ < 10^{-4}$).
3. a. Déterminer une relation liant l'écart entre potentiels standard de deux couples oxydoréducteurs ($\Delta E^\circ = E^\circ_2 - E^\circ_1$) et le nombre n , relation pour que la réaction soit "totale".
3. b. Déterminer, de même, la relation entre les potentiels standard et le nombre n pour que la réaction soit quasi-inexistante.

B. Oxydo-réduction : aspect pratique

1. On plonge un fil de platine dans une solution d'acide nitrique dégazée à $0,1\text{ mol.L}^{-1}$.
 1. a. Indiquer les différents couples rédox susceptibles d'être mis en jeu.
 1. b. Ecrire les équations des éventuelles réactions d'oxydation du platine, **avec la convention $\nu = -1$ pour le platine** ; on admettra, jusqu'à la question B.5, que l'espèce amphotère Pt^2 ne présente pas d'instabilité vis-à-vis de la dismutation.
 1. c. En utilisant les résultats de l'étude menée ci-dessus au II.A., indiquer si ces réactions sont totales ou si, au contraire, elles n'ont quasiment pas lieu.
2. On plonge un fil de platine dans une solution d'acide chlorhydrique dégazée à $0,1\text{ mol.L}^{-1}$.
 2. a. Dans quelle nouvelle espèce chimique soluble l'élément platine est-il éventuellement engagé ?
 2. b. Déterminer le nouveau couple rédox à considérer, ainsi que son potentiel standard.
 2. c. Ecrire l'équation-bilan de l'éventuelle nouvelle réaction d'oxydation du platine, toujours avec la convention $\nu = -1$ pour le platine.
 2. d. En utilisant les résultats de l'étude menée au II.A., indiquer si cette réaction est totale ou si, au contraire, elle n'a quasiment pas lieu.
3. Maintenant, on plonge le même fil de platine dans une solution dégazée contenant $1/3$ d'acide chlorhydrique concentré et $2/3$ d'acide nitrique concentré. Un tel mélange s'appelle « l'eau régale ». On suppose que, dans cette solution (très) concentrée, on peut néanmoins assimiler, pour les solutés, activité et quotient de la concentration par c° ($c^\circ = 1\text{ mol.L}^{-1}$).
 3. a. Ecrire l'équation-bilan de l'éventuelle nouvelle réaction d'oxydation du platine, avec la convention $\nu = -1$ pour le platine, et calculer sa constante d'équilibre. Conclusion ?
 3. b. On observe le dégagement dans l'atmosphère, d'un gaz roux (NO_2). Expliquer.
4. Finalement, expliquer pourquoi le platine est classé dans la catégorie des « métaux nobles ».
5. On revient ici sur l'hypothèse de l'absence d'instabilité de l'espèce amphotère Pt^{2+} vis-à-vis de la réaction de dismutation en Pt et en Pt^{4+} .
 5. a Calculer la constante d'équilibre de l'équation-bilan de la réaction de dismutation, écrite avec la **convention $\nu = -2$ pour l'ion amphotère**.
 5. b Caractériser l'état final d'équilibre d'une solution contenant initialement une concentration $c = 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Pt^{2+} (et des ions spectateurs).
 5. c Etudier également le cas où $c = 10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$. Comparer les résultats et commenter.

III. Le platine : un catalyseur efficace (20% du barème du problème de chimie)

Remarque préalable : cette partie peut être traitée sans connaissance spécifique du phénomène de catalyse.

Les propriétés de catalyse du platine sont fréquemment utilisées dans l'industrie, par exemple lors de la synthèse de l'acide nitrique.

1. L'acide nitrique est obtenu en trois étapes, à partir du gaz ammoniac :

- Oxydation de l'ammoniac par l'oxygène, sur platine : il se forme du monoxyde d'azote et de l'eau (étape 1).
 - Oxydation du monoxyde d'azote par l'oxygène, sur platine : il se forme du dioxyde d'azote (étape 2).
 - Oxydation du dioxyde d'azote par l'oxygène, en présence d'eau : il se forme de l'acide nitrique (étape 3).
- Ecrire les équations des trois étapes de la synthèse.

2. Après avoir rappelé les structures de Lewis de l'azote et de l'oxygène, indiquer la structure de Lewis de chacune des molécules mises en jeu.

3. Indiquer le nombre d'oxydation de l'élément azote dans les espèces chimiques dans lesquelles il est présent.

4. L'élément azote a-t-il été réduit ou oxydé au cours de cette synthèse ?

IV. Obtention industrielle du platine à partir du minerai (15% du barème du problème de chimie)

On prépare actuellement le platine en dissolvant le minerai dans de l'eau régale (voir question II.B.3). La solution obtenue contient généralement H_2PtCl_6 , ainsi que HAuCl_4 . Ce dernier composé HAuCl_4 est éliminé par amalgame avec le mercure, puis on ajoute du chlorure d'ammonium NH_4Cl , afin d'obtenir un précipité de $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$: c'est la réaction R_1 . Le chauffage de ce composé (environ 800°C), conduit au platine *impur*, avec formation de chlorure d'hydrogène d'une part, et de *quantités égales* de diazote et de chlorure d'ammonium d'autre part : c'est la réaction R_2 .

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction R_2 (on déterminera les coefficients stoechiométriques, nombres entiers les *plus faibles* possibles, en utilisant la conservation de la matière).

Ce platine impur est, à nouveau, dissous dans de l'eau régale à laquelle on ajoute du chlorure de sodium. Il se forme un composé cristallisé dont l'anion est le complexe $\text{Pt}(\text{Cl}_6)^{2-}$. Ce composé formé par R_3 est ensuite mélangé avec du chlorure d'ammonium : ces composés donnent lieu à une réaction R_4 d'échange de cations ; on obtient le composé déjà rencontré $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, et du chlorure de sodium.

2. Déterminer la formule brute du composé formé par la réaction R_3 .

3. Quel peut être, selon vous, l'intérêt de la progression synthétique : $\text{R}_2 \rightarrow \text{R}_3 \rightarrow \text{R}_4$?

4. Le composé $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ formé par R_4 est réduit en platine par l'hydrazine N_2H_4 , en milieu basique (HO^-), avec formation de diazote, d'ammoniac, d'eau et d'ions Cr : c'est la réaction R_5 .
Ecrire l'équation-bilan de la réaction R_5 , avec $\nu = -1$ pour le réactif $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$.

5. Montrer que le platine s'est bien réduit au cours de la réaction R_5 et qu'un autre élément (qu'on précisera) s'est, par conséquent, oxydé.

Annexe

I. Isotopes du platine :

$^{190}_{78}\text{Pt}$: 0,13 % ; $^{192}_{78}\text{Pt}$: 0,78 % ; $^{194}_{78}\text{Pt}$: 32,9 % ; $^{195}_{78}\text{Pt}$: 33,8 % ; $^{196}_{78}\text{Pt}$: 25,2 % ; $^{198}_{78}\text{Pt}$: 7,19 %.

Paramètre de la maille du platine : $a = 0,39 \text{ nm}$.

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

II Potentiels standard :

$E^\circ(\text{Pt}^{4+}/\text{Pt}) = + 1,15 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) = + 1,19 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = + 0,00 \text{ V}$; $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = + 0,96 \text{ V}$.

Constante globale de formation du complexe $\text{Pt}(\text{Cl}_6)^{2-}$ à partir des ions Pt^{4+} et Cl^-

$\beta(\text{Pt}(\text{Cl}_6)^{2-}) = 2,15 \cdot 10^{27}$

A 298K, $(R T \ln 10 / F) = 0,06 \text{ V}$.

$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$

III Numéros atomiques :

Elément Azote N : $Z = 7$;

Elément Oxygène O : $Z = 8$.

IV. Constante globale de formation du complexe $\text{Pt}(\text{Cl}_6)^{2-}$ à partir des ions Pt^{4+} et Cl^-

$\beta(\text{Pt}(\text{Cl}_6)^{2-}) = 2,15 \cdot 10^{27}$.

Electronégativités des éléments, dans l'échelle de Pauling (l'ordre de ces électronégativités est le même que dans l'échelle de Mulliken):

$\chi_{\text{Pt}} : 2,28$; $\chi_{\text{N}} : 3,04$; $\chi_{\text{H}} : 2,20$; $\chi_{\text{Cl}} : 3,16$.