SESSION DE 2001

_____

Filière MP, PSI

_____

EPREUVE DE PHYSIQUE II

Durée : 3 heures

A. Pompe à chaleur

Dans une pompe à chaleur, on utilise comme fluide caloporteur du fréon. Le tableau suivant donne quelques données thermodynamiques à différentes températures relatives à l'équilibre liquide–vapeur.
P_{sat} est la pression de vapeur saturante.
V_{liq}, H_{liq} et S_{liq} représentent respectivement le volume massique, l'enthalpie massique et l'entropie massique du liquide dans les conditions d'équilibre avec sa vapeur.
De même V_{vap}, H_{vap} et S_{vap} représentent respectivement le volume massique, l'enthalpie massique et l'entropie massique de la vapeur dans les conditions d'équilibre avec le liquide.

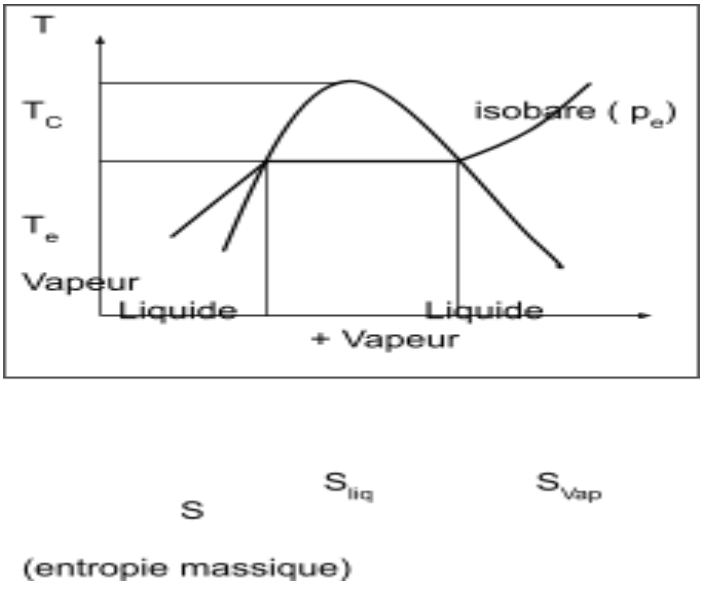
θ (°C)	P_{sat} (bar)	V_{liq} (litre.kg^{-1})	V_{vap} (litre.kg^{-1})	H_{liq} (kJ.kg^{-1})	H_{Vap} (kJ.kg^{-1})	S_{liq} (kJ.kg^{-1}.K^{-1})	S_{vap} (kJ.kg^{-1}.K^{-1})
5	3,6	0,73	48,6	4,7	157	0,017	0,565
40	9,6	0,80	13,8	39	171	0,133	0,554
60	15,2	0,86	11,7	61	178	0,198	0,552

Au voisinage de 60°C, la vapeur est assimilée à un gaz parfait de capacité $c_p = 0{,}879$ kJ.kg^{-1}.K^{-1} et de constante $r = 53{,}2$ J.K^{-1}.kg^{-1}.

1. Déterminer les caractéristiques (pression p, volume V, température θ, masse de liquide, entropie S et enthalpie H) de un kilogramme de fréon correspondant à un état :
   a) température de 5°C et une enthalpie de 61 kJ
   b) pression 15,2 bars et entropie S = 0,565 kJ.K^{-1}

2. Le diagramme de la figure est le diagramme entropique.

Donner l'allure du diagramme de Clapeyron p(en ordonnée et V en abscisse) relatif à un kg de fluide. On représentera sur ce diagramme une isobare et une isotherme.



Tournez la page S.V.P.

3. La pompe à chaleur sert à chauffer une maison en extrayant de l'énergie à une source froide à la température de 10°C.
Le dispositif comprend : Un compresseur K, un détendeur D, un évaporateur E(source froide) et un condenseur C(source chaude).

Le fréon subit au cours de sa circulation différentes transformations indiquées dans le tableau ci-après :

	P(bar)	θ en °C	Etat du fluide
(1)	3,6	5	Vapeur
(2)	15,2		
(3)	15,2	60	Vapeur
(4)	15,2	60	liquide
(5)	15,2		
(6)	3,6		

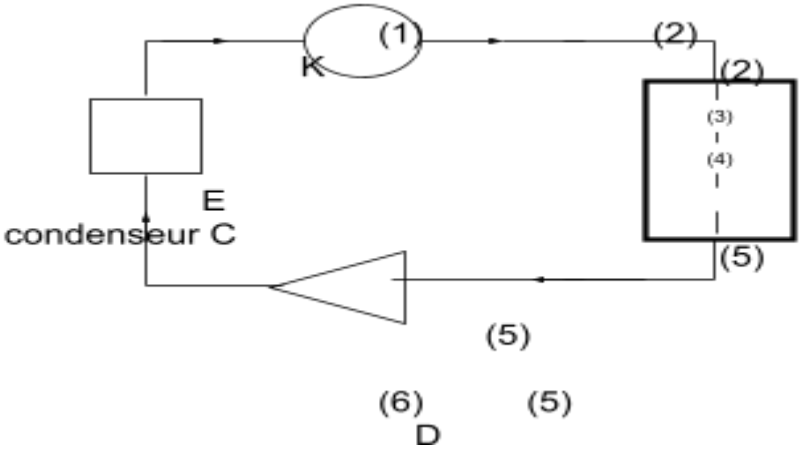
- (2) compression adiabatique réversible
- (5) transformation isobare

(5) (6) détente isenthalpique
(6) (1) transformation isobare

3.1 Pompe à chaleur sans sous refroidissement :

L'état (4) est identique à l'état (5)

3.1.1 Déterminer les caractéristiques (température, pression, volume, masse de liquide) pour un kg de fréon pour les différents états de (1) à (6).
3.1.2.Représenter approximativement le cycle dans les diagrammes (P,V) et (T,S).
3.1.3 Définir et calculer l'efficacité de la pompe à chaleur.

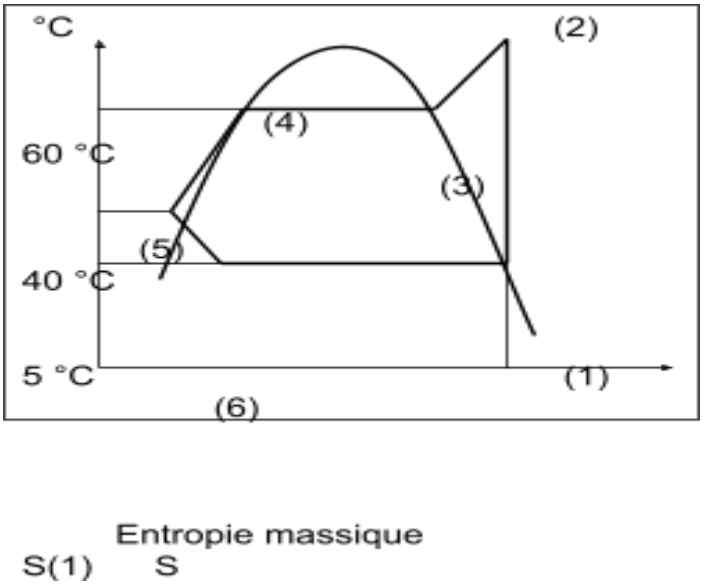


On rappelle que lors d'un écoulement dans une machine, en négligeant l'énergie cinétique :

$$\Delta H = H(\text{sortie}) - H(\text{entrée}) = W_{machine} + Q_{ext}$$

3.1 **Pompe à chaleur avec sous refroidissement**
La température θ_5 est égale à 40°C. On admet que le fluide liquide a les mêmes propriétés que celui en équilibre avec sa vapeur. On a tracé l'allure du diagramme dans le plan **(θ, S)**

3.2.1 Donner l'allure du cycle dans le diagramme (P, V)
3.2.2 Evaluer le titre x en liquide dans l'état (6), le volume V_6 et son entropie S_6
3.2.3 Déterminer l'énergie prélevée par transfert thermique Q à la source chaude. En déduire l'efficacité e'. Conclure



B.Le métal zinc

Le zinc sert surtout à plaquer le fer et l'acier afin de leur donner une plus grande résistance à la rouille et à la corrosion. La couche de zinc est appliquée selon le procédé de la galvanisation, par les méthodes de l'électrolyse ou de l'immersion à chaud. Environ 40% de la production mondiale de zinc est destinée à la galvanisation. Les produits les plus souvent galvanisés sont l'acier en feuilles et en feuillards, les tubes et les tuyaux, ainsi que les fils et les câbles métalliques. L'industrie de l'automobile est la principale consommatrice d'acier galvanisé. Les feuilles et feuillards de métal galvanisé sont utilisés à grande échelle par l'industrie du bâtiment pour la toiture et le revêtement des murs, ainsi que pour les conduites de chauffage et de ventilation, de même que pour de nombreux autres usages. La troisième grande utilisation du zinc est la fabrication du laiton, qui est essentiellement un alliage de cuivre et de zinc, la proportion de celui-ci variant entre 5 et 40%. Les laitons de zinc ont de bonnes propriétés physiques, électriques et thermiques, et résistent bien à la corrosion. Ils sont utilisés pour fabriquer des pièces de plomberie, du matériel de transmission de chaleur, et dans une grande variété de pièces décoratives, pour ne nommer que quelques-unes de leurs applications. Le métal de zinc laminé est un élément fondamental des piles sèches, et l'oxyde de zinc sert de catalyseur dans la fabrication de caoutchouc et de pigment dans la fabrication de peinture blanche. Il est aussi présent dans la fabrication de produits agricoles, de produits de beauté et de médicaments.

1. Propriétés structurales.

Données :

$M_{Zn} = 65,4$ g.mol^{-1} ; $Z_{Zn} = 30$; nombre d'Avogadro $N_A = 6,02.10^{23}$ mol^{-1}

1.1. Donner la structure électronique de l'atome de zinc

1.2. L'ion zinc Zn^{2+} ne possède pas d'électrons 4s. Justifier la structure électronique de Zn^{2+}.

1.3. Le métal zinc cristallise dans le système hexagonal compact

1.3.1 Décrire le mode d'empilement des atomes de Zinc. On illustrera le modèle par un schéma de la maille élémentaire.

1.3.2 Le rayon de l'atome de zinc est pris égal à R = 133 pm. Calculer les paramètres a_h et c_h de la maille élémentaire ; on reportera ces deux distances sur le schéma de la maille élémentaire.

1.3.3 Calculer la compacité C et la densité d du zinc.

2. L'ion zinc en solution

L'ion zinc en solution peut précipiter ou se redissoudre selon le pH de la solution.

Les équilibres que l'on peut avoir sont les suivants :

$\underline{Zn(OH)_2}\downarrow$ noté aussi $Zn(OH)_2$ (s) est la forme solide ou précipité de l'hydroxyde de zinc ; les autres composés sont des formes solubles dans l'eau.

Zn^{2+} (aq) + H_2O = $Zn(OH)^+$ (aq) + H^+ (aq) $pK_1 = 8,3$

$Zn(OH)_2$ (s) = $Zn(OH)_2$ (aq) $pK_2 = 5,4$

$Zn(OH)_2$ (s) = Zn^{2+} (aq) + $2HO^-$ (aq) $pK_3 = 17,0$

$Zn(OH)_2$ (s) = ZnO_2H^- (aq) + H^+ (aq) $pK_4 = 17,0$

$Zn(OH)_2$ (s) + $2H_2O$ = $Zn(OH)_4^{2-}$ (aq) + $2H^+$ (aq) $pK_5 = 29,5$

2.1 Soit **$s = C_{Zn}$ la concentration totale de l'élément zinc en solution** en présence du précipité

Exprimer s en fonction de $[H^+]=h$ et des constantes K_i des différents équilibres.

2.2. Selon la valeur du pH, donner les espèces solubles prédominantes.

2.3 Tracer log(s) en fonction du pH. Pour chaque valeur du pH, on ne considérera que l'espèce soluble prédominante.La courbe se réduit alors à une succession de segments de droite dont on donnera la pente.
Cette courbe divise le plan en domaines. Indiquer dans chaque domaine quelle est l'espèce prédominante.
2.4 On mélange 50mL de chlorure de zinc de concentration c = 0,02 mol. L^{-1} et 50 mL de soude de même concentration c .Déterminer les espèces présentes en solution et le pH de la solution .

3. Propriétés oxydo-réductrices

3.1 Etude thermodynamique

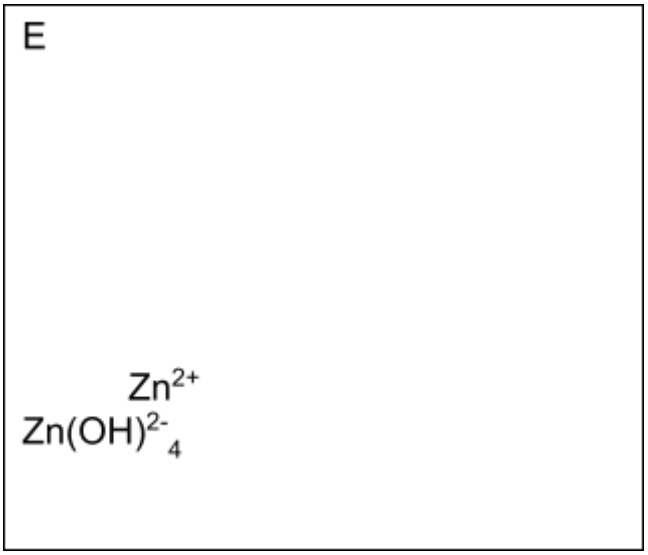
On admet que les espèces prépondérantes sont essentiellement $Zn(OH)_2$ (s) , Zn^{2+} et $Zn(OH)_4^{2-}$.
Le diagramme potentiel–pH a été tracé avec une concentration de zinc en solution $c_{Zn} = 1{,}0.10^{-6}$ mol.L^{-1} à la température ordinaire .

On rappelle la relation de Nernst: $E = E° + (0{,}06/n) \log (ox)^{\alpha} /(red)^{\beta}$

3.1.1 A partir du diagramme trouver le potentiel standard E° du couple Zn^{2+}/Zn.
3.1.2 Déterminer le pH de début de précipitation de $Zn(OH)_2$ (s) et le pH de fin de dissolution de $Zn(OH)_2$ (s)
3.1.3 En présence d'eau , du point de vue thermodynamique, on distingue différents domaines :

- **deux domaines de corrosion**
- **un domaine d'immunité**
- **un domaine de passivité**

Reproduire le schéma en indiquant ces domaines. Quelle est la signification de ces domaines ?



3.2 Protection de l'acier

3.2.1 En quoi consiste le procédé de galvanisation ?
Comment ce procédé permet-il une protection efficace de l'acier ?
3.2.2 L'acier est protégé par utilisation d'une anode sacrificielle en Zinc (protection cathodique)
Donner en quelques phrases le principe de ce procédé.
Donnée : $E°(Fe^{2+}/Fe) = -0{,}44V$

4. Préparation du zinc

4.1 Grillage de la blende

On étudie, à T = 1 300 K, la réaction de grillage de la blende :

$$ZnS(s) + 3/2\ O_2 \rightarrow ZnO(s) + SO_2\ (g)$$

4.1.1 Calculer l'enthalpie standard de la réaction de grillage à T = 1 300 K
4.1.2 On grille du sulfure de zinc pur. Calculer la température à laquelle serait porté le mélange stœchiométrique { 1 mole de ZnS + air} initialement à 298 K, par suite de la chaleur dégagée par le grillage à 1 300 K de une mole de ZnS (le système étant adiabatique). Cette réaction est-elle auto entretenue ? .On supposera que l'air contient 4 moles de diazote pour une mole de dioxygène.

4.1.3 En fait le minerai n'est pas pur et contient une gangue constituée par de la silice SiO_2. Quelle doit être la teneur minimale du minerai en ZnS pour que la réaction soit auto entretenue ?

4.2 Dans l'industrie, on réalise la réduction de ZnO à 1300K sous une pression totale de 1,0 bar selon la transformation chimique :

$ZnO(s) + CO(g) \longleftrightarrow CO_2(g) + Zn(g)$ (1) $\quad (1300\ K) = 29{,}52\ kJ.mol^{-1}$

4.2.1 Connaissez-vous un autre procédé pour obtenir du zinc métallique ? Citer simplement ce précédé sans le décrire en détail.

4.2.2 Calculer la constante K° de l'équilibre (1) .

4.2.3 Calculer le rapport minimal des pressions partielles $\eta = \frac{p(CO)}{p(CO_2)}$ nécessaire pour que la réaction ait lieu dans le sens → (production de Zn) avec une pression de vapeur du zinc $P_{Zn} = 0{,}5$ bar.

4.3 Le monoxyde de carbone nécessaire est fabriqué à l'aide de la réaction :

$$C(s) + CO_2(g) \rightarrow 2\,CO(g)$$

4.3.1 Calculer dans l'approximation d'Ellingham de cette réaction à 1300 K et la valeur de la constante $K°_B$ de cette réaction

4.3.2 Vérifier que cette réaction qui a lieu dans les conditions de température et de pression établies en (4.2.2) permet de fixer le rapport **η** à une valeur qui permet la production de zinc.

Données à 298 K :

Les $C°_p$ sont indépendants de T ;
$M(SiO_2)$ = 60,1 **g.mol^{-1}** ; M(ZnS) = 97,5 **g.mol^{-1}** ; R = 8,314.SI