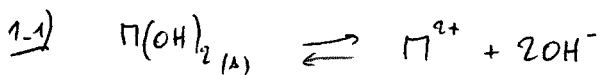


ETUDE DU CUIVRE ET DE SESMINERAISI) Etude de minerais complexes :1) Séparation du cuivre et du cobalt :

EI excès 0

EF 5 $[\text{OH}^-]$

$$\text{avec } [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{et } K_s = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$\Rightarrow K_s = 5 \frac{K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \Rightarrow \boxed{S = \frac{K_s}{K_e^2} [\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$pS = -\log S = -\log K_s + 2\log K_e - 2\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\Rightarrow \boxed{pS = pK_s - 2pK_e + 2pH}$$

$$1.2) \quad S_1 = \frac{K_{s1}}{K_e^2} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{10^{-18,8}}{10^{-28}} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{9,2} [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$\boxed{pS_1 = -9,2 + 2pH}$$

$$S_2 = \frac{K_{s2}}{K_e^2} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{10^{-14,8}}{10^{-28}} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{13,2} [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$\boxed{pS_2 = -13,2 + 2pH}$$

$$1.3) \quad * \text{ on veut } S_1 = [\text{Cu}^{2+}] < (1 - 0,999) [\text{Cu}^{2+}]_0$$

$$S_1 < 0,001 \times 1,0 \cdot 10^{-1} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow \log S_1 < -4 \Rightarrow pS_1 = -\log S_1 > 4$$

$$pS_1 = -9,2 + 2pH > 4 \Rightarrow \boxed{pH > 6,6}$$

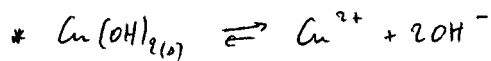
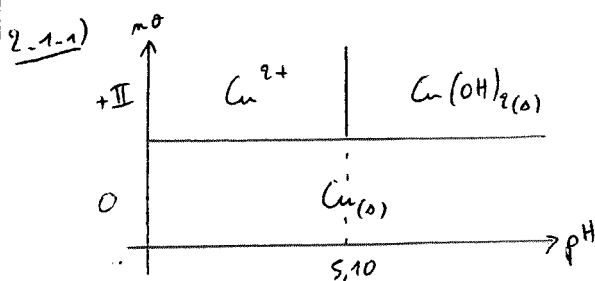
$$* \text{ on veut } S_2 = [\text{Co}^{2+}] > (1 - 0,001) [\text{Co}^{2+}]_0$$

$$S_2 > 0,999 \times 1,0 \cdot 10^{-2} = 9,99 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow \log S_2 > -2,00 \Rightarrow pS_2 < 2,00$$

$$pS_2 = -13,2 + 2pH < 2,00 \Rightarrow \boxed{pH < 7,6}$$

$$\Rightarrow \text{il faut } \boxed{6,6 < pH < 7,6}$$

2) Minerais complexes :2.1) Diagramme simplifié du cuivre :* sur la frontière entre Cu^{2+} et $\text{Cu(OH)}_2(s)$:

$$* [\text{Cu}^{2+}] = C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$* \exists \text{ Cu(OH)}_2(s) \Rightarrow K_s = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s}{C_0}} = 1,26 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = 7,94 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

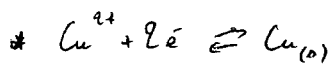
$$\Rightarrow pH = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,10 = pH$$

* Si $\nexists \text{ Cu(OH)}_2(s)$, $[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 < K_s$

$$\text{et } [\text{Cu}^{2+}] = C_0$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] < \sqrt{\frac{K_s}{C_0}} \Rightarrow pH < 5,10$$

$\Rightarrow pH < 5,10$: domaine de prédominance de Cu^{2+}
 $pH > 5,10$: domaine d'existence de $\text{Cu(OH)}_2(s)$



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

1 (solide seul dans sa phase)

$$\Rightarrow E = 0,34 + 0,03 \log [\text{Cu}^{2+}]$$

• $\text{pH} < 5,10 : [\text{Cu}^{2+}] = C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\Rightarrow E = 0,34 + 0,03 \log 1,0 \cdot 10^{-1}$$

$$\Rightarrow \boxed{E = 0,31 \text{ V}}$$

• $\text{pH} > 5,10 : K_s = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2$

$$\Rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = \frac{K_s}{K_e^2} [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$\Rightarrow E = 0,34 + 0,03 \log \frac{10^{-18,8}}{10^{-22}} [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

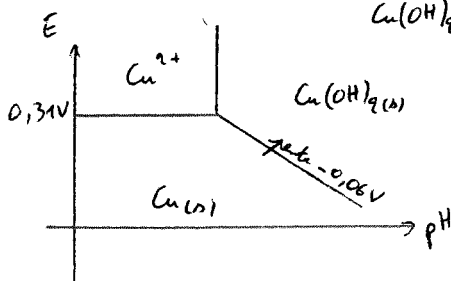
$$= 0,34 + 0,03 (28 - 18,8) - 0,06 \text{ pH}$$

$$\boxed{E = 0,616 - 0,06 \text{ pH}} \quad \text{en V}$$

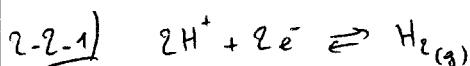
Rq: continuité en $\text{pH} = 5,10 : 0,616 - 0,06 \times 5,10 = 0,31$

2-1-2) * + on est las du diagramme, + le ms du Cu est faible $\Rightarrow \text{Cu}_{(s)}$ en las

* on a déjà montré que Cu^{2+} à gauche
 $\text{Cu}(\text{OH})_2_{(s)}$ à droite.



2-2) Traitement du mélange :



$$E = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]}{P_{\text{H}_2}}$$

0 par convention 1 bar en bar

$$\Rightarrow \boxed{E = -0,06 \text{ pH}}$$

$\text{H}^+ \leftarrow$ oxydant
 réducteur $\rightarrow \text{H}_2$

* $\text{Cu}_{(s)}$ et H^+ ont un domaine commun

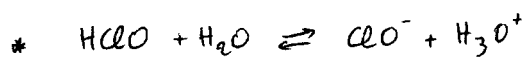
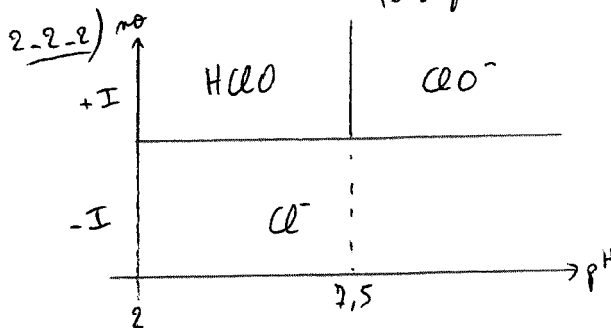
$\Rightarrow \text{Cu}_{(s)}$ n'est pas attaqué par l'acide sulfurique.

* $\text{Pb}_{(s)}$ et H^+ ont des domaines disjoints

$\Rightarrow \text{Pb}_{(s)}$ est attaqué par l'acide sulfurique (et on forme Pb^{2+})

* $\text{Co}_{(s)}$ et H^+ ont des domaines disjoints en milieu acide et leur domaine commun est très faible

$\rightarrow$ risque d'attaque de $\text{Co}_{(s)}$ par l'acide sulfurique (et on forme Co^{2+})



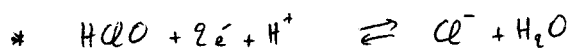
$$K_A = \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$$

• $[\text{HClO}] = [\text{ClO}^-] \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_A = 7,5$
 sur la frontière

• $[\text{ClO}^-] > [\text{HClO}] \Rightarrow \text{pH} > \text{p}K_A = 7,5$
 $\hookrightarrow$ domaine de prédominance de ClO^-

• $\text{pH} < 7,5$: domaine de prédominance de HClO

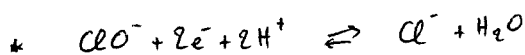


$$E = E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{HClO}][\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]}$$

1 (solvant)

ou sur la frontière entre HClO et Cl^- , $[\text{HClO}] = [\text{Cl}^-]$

$$\Rightarrow \boxed{E = 1,50 - 0,03 \text{ pH}} \quad \text{en V}$$



$$E = E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}^-]}$$

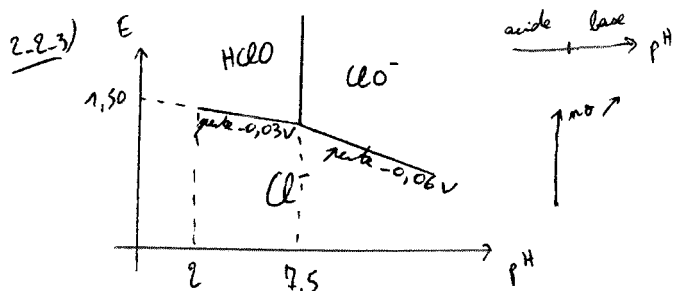
1 (solvant)

or sur la frontière entre ClO^- et Cl^- , $[\text{ClO}^-] = [\text{Cl}^-]$

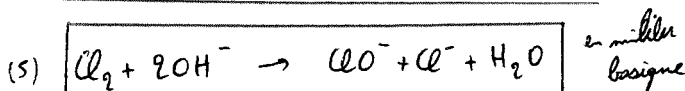
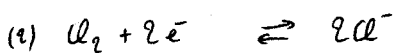
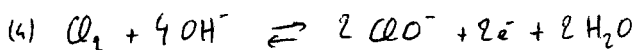
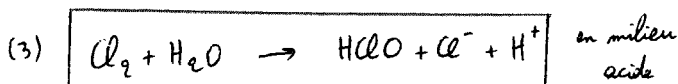
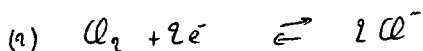
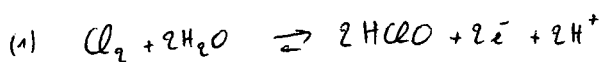
$$\Rightarrow E = 1,73 - 0,06 \text{ pH} \quad \text{en V}$$

Rq: on a continuité en $\text{pH} = 7,5$:

$$1,73 - 0,06 \times 7,5 = 1,50 - 0,03 \times 7,5 = 1,28$$



2-2-4) réaction de dismutation: réaction dans laquelle le même composé chimique (ici Cl_2) est à la fois oxydant et réducteur.



$$* (3) = \frac{(1) + (2)}{2} \Rightarrow \Delta_r G_3^\circ = \frac{\Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ}{2}$$

$$-RT \ln K_{\text{acide}}^\circ = \frac{+2F E_1^\circ - 2F E_2^\circ}{2}$$

$$\Rightarrow E_1^\circ - E_2^\circ = -\frac{RT}{F} \ln K_{\text{acide}}^\circ = -0,06 \log K_{\text{acide}}^\circ$$

$$\Rightarrow K_{\text{acide}}^\circ = 10^{\frac{E_2^\circ - E_1^\circ}{0,06}} = 10^{-4,5} = K_{\text{acide}}^\circ$$

$$* K_{\text{basique}}^\circ = \frac{[\text{ClO}^-][\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_2][\text{OH}^-]^2}$$

$$= \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]} \frac{[\text{HClO}][\text{Cl}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Cl}_2]} \frac{1}{[\text{OH}^-]^2 [\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$K_{\text{b}}^\circ = K_2(\text{HClO}/\text{ClO}^-) \times K_{\text{acide}}^\circ \times \frac{1}{K_{\text{e}}^\circ} = 10^{-7,5} 10^{-4,5} \frac{1}{(10^{-14})^2} = 10^{16} = K_{\text{basique}}^\circ$$

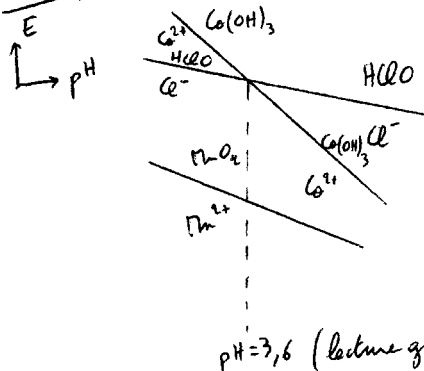
$\Rightarrow$ en milieu acide, $K_{\text{acide}}^\circ = 10^{-4,5} \ll 1$

$\hookrightarrow$ la réaction de dismutation n'a pas lieu

en milieu basique, $K_{\text{basique}}^\circ = 10^{16} \gg 1$

$\hookrightarrow$ la réaction de dismutation a lieu.

2-2-5)



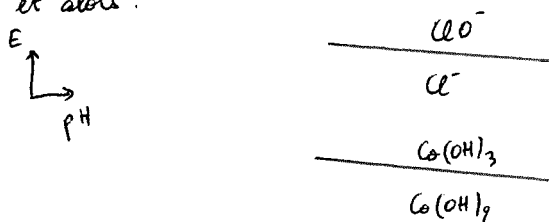
Pour $\text{pH} < 3,6$ (et $\text{pH} > 2$ on vider 3Cl_2),

$\boxed{\text{HClO}}$ oxyde Mn^{2+} en $\text{MnO}_{2(s)}$ (pas de domaine commun) mais n'oxyde pas Co^{2+} (domaine commun entre Co^{2+} et HClO).

Dans la solution résiduelle, il reste donc $\boxed{\text{Co}^{2+}}$.

2-2-6) en milieu basique, Co^{2+} deviendra $\text{Co(OH)}_{2(s)}$

et alors:



ClO^- et Co(OH)_2 ont des domaines disjointes $\Rightarrow$ réaction

$\Rightarrow$ formation de $\boxed{\text{Co(OH)}_{3(s)}}$

Examen ou concours :

Serie :

Spécialité/option :

Repère de l'épreuve :

Épreuve/sous-épreuve :

(Préciser, s'il y a lieu, le sujet choisi)

Numérotez chaque page (dans le cadre en bas de la page) et placez les feuilles intercalaires dans le bon sens

Note :

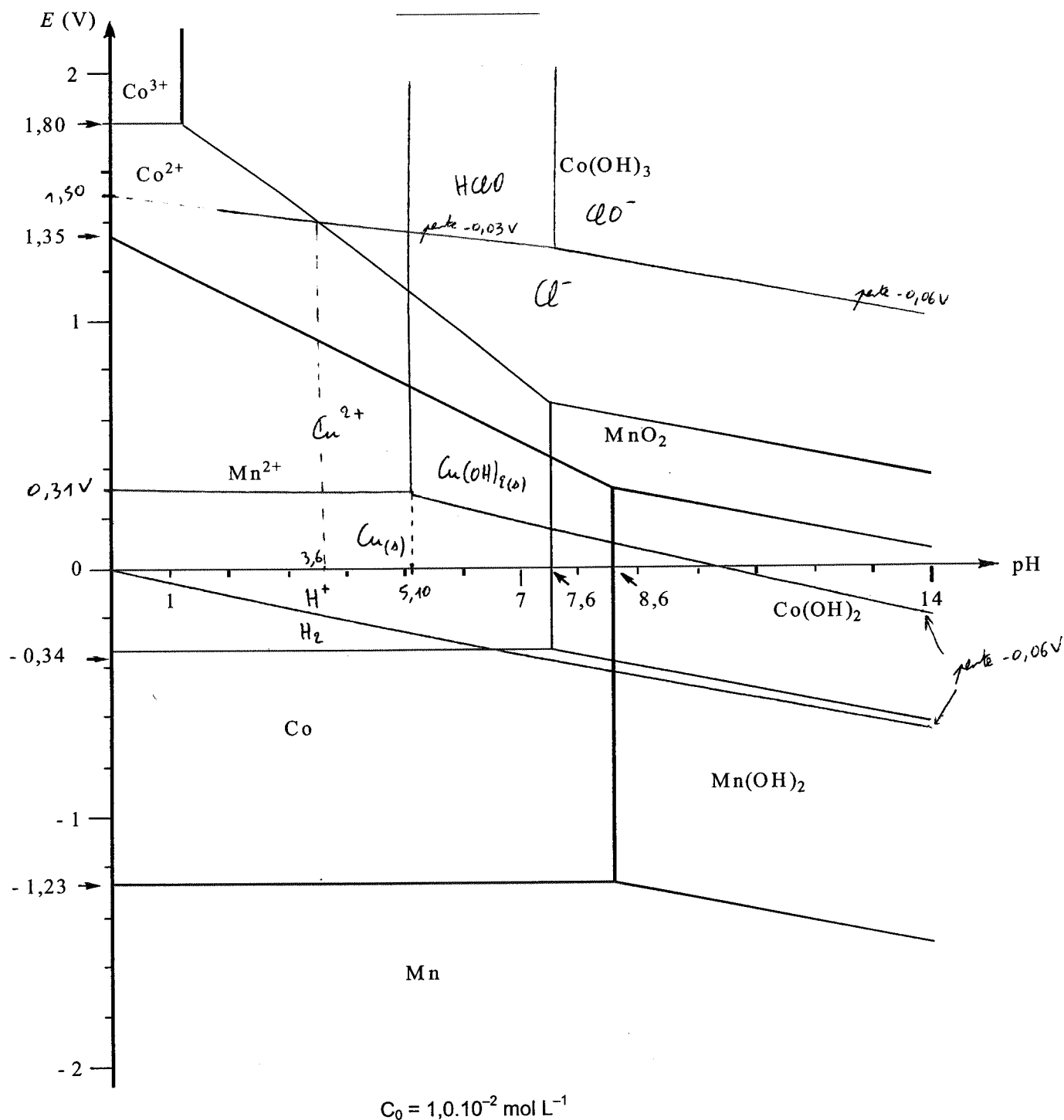
	20

Appréciation du correcteur (uniquement s'il s'agit d'un examen) :

* Uniquement s'il s'agit d'un examen.

Annexe à rendre avec la copie**Diagramme $E = f(\text{pH})$ simplifié du cobalt et du manganèse**

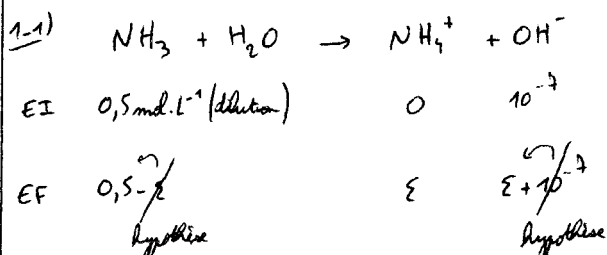
10PT19

**A COMPLETER SELON LES INDICATIONS DE L'ENONCE**

Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance.

II) Analyse d'un béton :

1) Préliminaires : le complexe "bleu céleste" ou "liqueur de Shwartz"



$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]} [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$= \frac{K_e}{K_A} = \frac{10^{-14}}{10^{-9,2}} = 10^{-4,8} = \frac{\varepsilon^2}{0,5}$$

$$\Rightarrow \varepsilon = 2,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \gg 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\ll 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$$

$\Rightarrow$ hypothèses OK

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = 2,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = 3,55 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{pH} = 11,4}$$

1-2) $\boxed{\Delta = -\Delta_r G = -\frac{26}{24}}_{P,T}$

critère d'évolution spontanée : $\boxed{\Delta dS \geq 0}$

- $\Delta = 0$: équilibre
- $\Delta > 0$: évolution dans le sens direct
- $\Delta < 0$: évolution dans le sens indirect

$$Q_n = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

or à $t=0$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 0 \Rightarrow \boxed{Q_{n,i} = 0}$

$$\Delta = -\Delta_r G^\circ - RT \ln Q = RT \ln \frac{K^\circ}{Q}$$

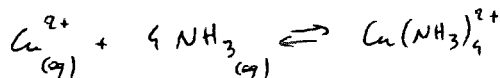
à $t=0$, $Q=0 \Rightarrow \Delta \rightarrow +\infty$

$\Rightarrow$ évolution dans le sens direct

1-3) * $n_{\text{Cu}^{2+} \text{ initial}} = C_{\text{Cu}^{2+}} V_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-3} \times 30 \cdot 10^{-3}$

$$\Rightarrow [\text{Cu}^{2+}]_0 = \frac{n_{\text{Cu}^{2+} \text{ initial}}}{V_{\text{total}}} = \frac{10^{-3} \times 30 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^{-3}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$* [\text{NH}_3]_0 = \frac{5 \times 10 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^{-3}} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$$



EI $3 \cdot 10^{-4}$ 0,5 0

EF $3 \cdot 10^{-4} - x_{\text{eq}}$ $0,5 - 4x_{\text{eq}}$ x_{eq}

$$K = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = \frac{x_{\text{eq}}}{(3 \cdot 10^{-4} - x_{\text{eq}})(0,5 - 4x_{\text{eq}})^4} = 10^{12,3}$$

$$K \gg 1 \Rightarrow \boxed{x_{\text{eq}} \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}}$$

(la réaction est quasiment totale)

1-4) $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_{\text{eq}}}{K [\text{NH}_3]_{\text{eq}}^4} = \frac{x_{\text{eq}}}{K \cdot 0,5^4} = \frac{3 \cdot 10^{-4}}{10^{12,3} \times 0,5^4}$

$$\boxed{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} = 7,22 \cdot 10^{-15} \text{ mol.L}^{-1}}$$

C'est une concentration vraiment très très faible
 $\Rightarrow$ il n'y a vraiment quasiment pas d'ions Cu(II) libres en présence du complexant NH_3 .

1-5) Donc s'il y a des traces de Cu(II) dans une solution, et qu'on ajoute NH_3 , alors il y aura formation du complexe.

2) Dosage du cuivre dans un béton :

2-1) $n_{\text{H}^+} = n_{\text{HNO}_3} = C_{\text{HNO}_3} \times V_{\text{HNO}_3} = 18 \times 10 \cdot 10^{-3} = 0,18 \text{ mol}$

$$[\text{H}^+] = \frac{n_{\text{H}^+}}{V_{\text{tot}}} = \frac{0,18}{360 \cdot 10^{-3}} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = \boxed{0,30 = \text{pH}}$$

$$2-2) m_{\text{tot}} = m_{\text{Cu}} + m_{\text{Zn}} = n_{\text{Cu}} M_{\text{Cu}} + n_{\text{Zn}} M_{\text{Zn}}$$

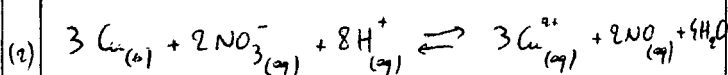
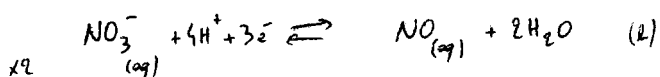
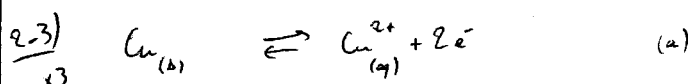
or $n_{\text{Cu}} = n_{\text{Zn}}$ par hypothèse

$$\Rightarrow n_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{tot}}}{M_{\text{Cu}} + M_{\text{Zn}}} = \frac{150 \cdot 10^{-3}}{63,54 + 65,37}$$

$$n_{\text{Cu}} = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{\text{T}}(\text{Cu}) = n_{\text{Cu}} M_{\text{Cu}} = 1,16 \cdot 10^{-3} \times 63,54$$

$$m_{\text{T}}(\text{Cu}) = 73,9 \text{ mg}$$



$$(2) = 3(a) + 2(b) \Rightarrow \Delta_r G^\circ = 3 \Delta_r G_a^\circ + 2 \Delta_r G_b^\circ$$

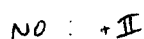
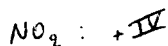
loi d'action des masses :

$$-RT \ln K_T^\circ = 3(2F E_a^\circ) + 2(-3F E_b^\circ) \\ = -6F(E_b^\circ - E_a^\circ)$$

$$\Rightarrow \frac{RT}{6F} \ln K_T^\circ = \frac{0,06}{6} \log K_T^\circ = 0,01 \log K_T^\circ \\ = E_b^\circ - E_a^\circ$$

$$\Rightarrow K_T^\circ = 10^{\frac{E_b^\circ - E_a^\circ}{0,01}} = 10^{62} = K_T^\circ$$

La réaction (2) d'attaque du cuivre par l'acide nitrique est quasiment totale. ($K_T^\circ \gg 1$)

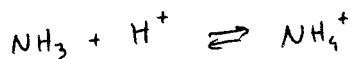


$\Rightarrow$ Si NO et NO_3^- sont en présence, ils réagissent ensemble pour former NO_2 (NO_3^- et NO n'ont pas de frontière commune, donc pas de domaine commun).

$$2-5) n_{\text{H}^+ \text{ consommé}} = \frac{8}{3} n_{\text{Cu consommé}} = \frac{8}{3} \times 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ \text{par réaction (2)} = 3,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{\text{H}^+ \text{ dans solution}} = 0,18 - 3,03 \cdot 10^{-3} \approx 0,18 \text{ mol}$$

$$\text{Dans les 400 mL : } [\text{H}^+] = \frac{0,18}{400 \cdot 10^{-3}} = 0,45 \text{ mol.L}^{-1}$$



$$\text{car } [\text{NH}_3]_0 = \frac{40}{400} \times 5 \\ = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$$

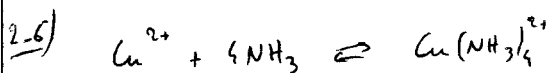
$$\text{EI } 0,5 \quad 0,45 \quad 0$$

$$\text{EF } 0,5-x \quad 0,45-x \quad x$$

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}^+]} = \frac{1}{K_A} = 10^{9,2} \gg 1 \Rightarrow x \approx 0,45$$

$$\Rightarrow 10^{9,2} = \frac{0,45}{(0,5-0,45)[\text{H}^+]} \Rightarrow [\text{H}^+] = 5,68 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 8,95$$



$$\text{EI } C_{\text{mini}} \quad 0,5 \text{ mol.L}^{-1} \quad 0$$

$$\text{EF } C_{\text{mini}} \cdot 10^{-5} \quad 0,5 - 4 \cdot 10^{-5} \quad 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K = 10^{12,3} = \frac{10^{-5}}{0,5^4 (C_{\text{mini}} \cdot 10^{-5})}$$

$$\Rightarrow C_{\text{mini}} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \quad (\text{logique car } K \gg 1)$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}} = C_{\text{mini}} \cdot 10^{-5} = 8,02 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}}$$

$$\text{Conclusion : } C_{\text{mini}} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow n_{\text{Cu}^{2+} \text{ mini}} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \\ (V = 400 \text{ mL})$$

$$\text{or } n_{\text{Cu}} = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \gg 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \\ \text{à dose}$$

$\Rightarrow$ Vraiment quasiment tout le cuivre aura été dosé si le complexe bleu n'apparaît pas.

III) La liqueur de Fehling:

1) Composition de la liqueur de Fehling:

1-1) masse molaire $M = \rho \times V_m$
 $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

et $M = M(\text{Cu}) + M(\text{S}) + 4M(\text{O}) + 2nM(\text{H}) + nM(\text{O})$
 $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

$\Rightarrow 63,5 + 32 + 4 \times 16 + 2n \times 1 + n \times 16 = 2,284 \times 10^3,28$

$\Rightarrow \boxed{n = 5}$

1-2) $n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = C_{\text{H}_2\text{SO}_4} V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 18 \times 5 \cdot 10^{-3} = 9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

$\Rightarrow n_{\text{H}^+} = 2n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,18 \text{ mol} \quad (\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-})$

Dans un litre: $[\text{H}^+] = 0,18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\Rightarrow \boxed{\text{pH} = 0,74}$

On doit opérer en milieu acide, car sinon on pourrait avoir précipitation des ions Cu^{2+} (et formation de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$)

1-3) $n_{\text{Cu}^{2+}} \text{ en solution} = n_{\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \text{ dissous}} = \frac{m_{\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}}}$

$= \frac{35}{2,284 \times 10^3,28} = 0,14 \text{ mol}$

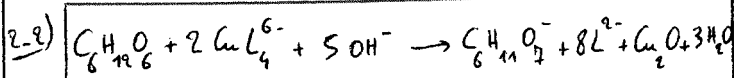
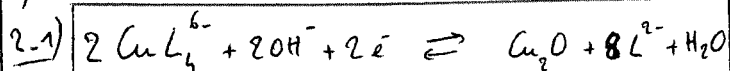
$\Rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = 0,14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\nexists \text{Cu}(\text{OH})_{2(s)} \text{ si } K_s > [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2$

$\Rightarrow [\text{OH}^-] < 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\Rightarrow \boxed{\text{pH} < 5,13}$ et alors la solution reste limpide ($\nexists \text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$)

2) Utilisation de la liqueur de Fehling:



2-3) $m_{\text{Cu}_2\text{O formé}} = 8 \text{ mg} \Rightarrow n_{\text{Cu}_2\text{O formé}} = \frac{m_{\text{Cu}_2\text{O formé}}}{M_{\text{Cu}_2\text{O}}} = \frac{8 \cdot 10^{-3}}{2 \times 63,5 + 16}$
 $= 5,59 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$
 $= n_{\text{glucose dosé}}$

$\Rightarrow m_{\text{glucose dosé}} = n_{\text{glucose dosé}} M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}$
 $= 5,59 \cdot 10^{-5} \times (6 \times 12 + 12 \times 1 + 6 \times 16)$
 $= 0,0101 \text{ g dans } 10 \text{ mL}$

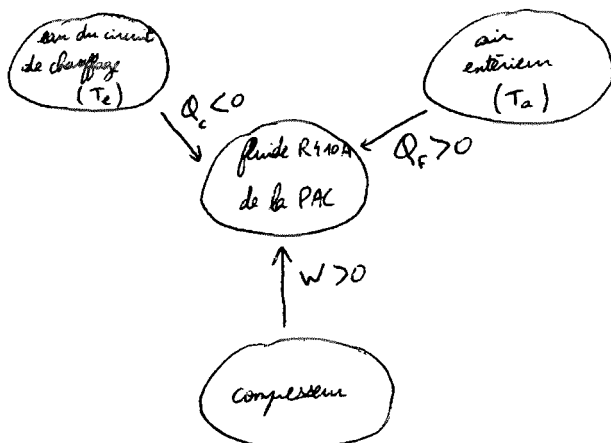
Dans 1L: $m_{\text{glucose}} = 1,01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

2-4) $1,01 < 1,26$

$\Rightarrow$ il n'y a pas hyperglycémie

POMPE A CHALEURI) COP D'UNE POMPE A CHALEUR

1)



* source froide : air extérieur ("froid")

le fluide prend de l'énergie à l'air extérieur $\Rightarrow Q_f > 0$

* source chaude : eau du circuit de chauffage ("chaud")

le fluide cède de l'énergie à l'eau du circuit de chauffage

 $\Rightarrow Q_c < 0$ (Q_c reçu par le fluide)* Il faut un apport d'énergie au fluide de la part du compresseur $\Rightarrow W > 0$.2) le fluide décrit un cycle : $\Delta S = 0$ 2nd principe : $\Delta S = S_{\text{échange}} + S_{\text{créée}}$
 $\uparrow$
 ≥ 0

$$\left. \begin{array}{l} \Delta S = 0 \\ \Delta S = S_{\text{échange}} + S_{\text{créée}} \end{array} \right\} \Rightarrow S_{\text{échange}} \leq 0$$

$$\Rightarrow \frac{Q_c}{T_1} + \frac{Q_f}{T_2} \leq 0$$

3) "idéale" = fonctionnement réversible. (cycle de Carnot réversible : 2 adiabatiques, 2 isothermes)

$$\Rightarrow S_{\text{créée}} = 0 \Rightarrow \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0$$

1^{er} principe : $\Delta U = 0 = W + Q_c + Q_f \Rightarrow W = -Q_c - Q_f$

$$\text{COP} = \frac{\text{but}}{\text{coût}} = \frac{\text{chauffer l'eau du circuit de chauffage}}{\text{travail reçu}} = \frac{-Q_c}{W}$$

$$\text{COP} = \frac{-Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_c + Q_f} = \frac{1}{1 + \frac{Q_f}{Q_c}}$$

$$\text{or } \frac{Q_f}{Q_c} = -\frac{T_f}{T_c} \Rightarrow \text{COP} = \frac{1}{1 - \frac{T_f}{T_c}}$$

$$\text{COP} = \frac{T_c}{T_c - T_f} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \text{COP}$$

$$\text{PAC réelle : } \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} < 0 \Rightarrow \text{COP} < \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

Le COP d'une PAC réelle est moindre qu'une PAC idéale à cause des irréversibilités (frottements, ...)4) On fixe $T_c = T_1$. Plus T_2 est faible, plus $T_1 - T_2$ est grand et plus COP est petit. $\Rightarrow$ le COP diminue si ΔT augmente.

5) Dans le condenseur, le fluide de la PAC va se liquéfier.

En se liquéfier, il va céder de l'énergie $\Rightarrow Q < 0$.
(chaleur latente de liquéfaction < 0) $\Rightarrow$ le condenseur est au contact de la source chaude.

De même, l'évaporateur est au contact de la source froide.

6) Il faut un COP le + élevé possible

car $\text{COP} = \frac{-Q_c}{W}$ et on veut $(-Q_c)$ grand (but)
et W faible (coût).

Pour augmenter le COP, il faut :

- * réduire les causes d'irréversibilités
- * récupérer le travail au cours de la détente dans le détendeur et le fournir au compresseur.
- * que les échanges thermiques soient "bons" dans le condenseur et l'évaporateur (organes calorifugés)

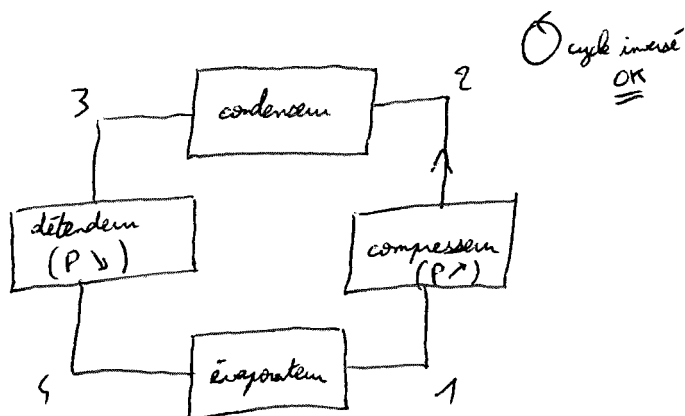
* ---

7) La capacité calorifique massique de l'eau est + grande que celle de l'air. Ainsi, il faudra fournir plus d'énergie à l'eau ($\Rightarrow |Q_c|$ + grand) qu'à l'air pour augmenter sa température.

II) PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT :

8) condenseur en contact avec source chaude

d'où le sens de parcours du cycle :



$$\Rightarrow \mathcal{D}_m (m_B - m_A) = \mathcal{P}_{el} + \mathcal{P}_i + \mathcal{D}_m (P_A v_A - P_B v_B)$$

$$\Rightarrow \mathcal{D}_m [(m_B + P_B v_B) - (m_A + P_A v_A)] = \mathcal{P}_i + \mathcal{P}_{el} = \mathcal{D}_m (w_i + q)$$

$$\Rightarrow h_B - h_A = w_i + q$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta h = w_i + q}$$

avec w_i = travail indrégué massique

q = chaleur reçue par unité de masse

* dans le détenteur :

bilan enthalpique pour le fluide traversant le détenteur :

$$\Delta h = q + w_i = 0$$

pas de pièces adiabatique (détendeur calorifugé)
mécaniques mobiles dans le détenteur

$\Rightarrow$ l'évolution du fluide dans le détenteur est isenthalpique

10) C'est dans le compresseur que le fluide reçoit du travail $\Rightarrow \boxed{w_i = w_{i12} > 0}$

bilan enthalpique pour le fluide traversant le compresseur :

$$h_2 - h_1 = w_i + q$$

adiabatique (compresseur calorifugé)

lecture graphique : $h_1 = 425 \text{ kJ.kg}^{-1}$

$h_2 = 465 \text{ kJ.kg}^{-1}$

$$\Rightarrow \boxed{w_i = 40 \text{ kJ.kg}^{-1}}$$

11) Le fluide rejette de la chaleur dans le condenseur à la source chaude qui est l'eau du circuit de chauffage.

bilan enthalpique pour le fluide traversant le condenseur :

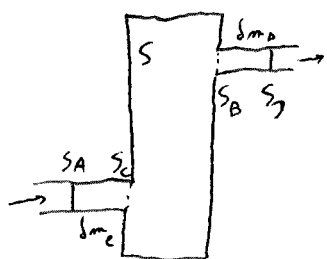
$$h_3 - h_2 = w_i + q = q_{13} = q_c$$

pas de pièces adiabatiques
mécaniques mobiles

lecture graphique : $h_2 = 465 \text{ kJ.kg}^{-1}$
 $h_3 = 270 \text{ kJ.kg}^{-1}$

$$\Rightarrow \boxed{q_c = -195 \text{ kJ.kg}^{-1}}$$

9)



système S

$$\mathcal{S}(t) = S_A \rightarrow S_B = S + \delta m_c$$

$$\mathcal{S}(t+dt) = S_c \rightarrow S_f = S + \delta m_a$$

régime permanent : $\Pi_S(t) = \Pi_S(t+dt)$

$$\delta m_c = \delta m_a = \mathcal{D}_m dt$$

$\mathcal{S}$: système fermé (pas d'échange de matière)

$$\Rightarrow 1^{\text{er}} \text{ principe : } \frac{dU}{dt} + \frac{dE_c}{dt} + \frac{dE_p}{dt} = \mathcal{P}_{el} + \mathcal{P}_i + \mathcal{P}_{pression}$$

$\Rightarrow$ en négligeant les variations d'énergie cinétique et potentielle

$$\mathcal{D}_m ((m_3 + m_a) - (m_2 + m_c)) = \mathcal{P}_{el} + \mathcal{P}_i + \mathcal{P}_{pression}$$

$$\Rightarrow \mathcal{D}_m (m_a - m_c) = \mathcal{P}_{el} + \mathcal{P}_i + \mathcal{P}_{pression}$$

écoulement de A vers B $\Rightarrow \delta W_A = + P_A dV_A = P_A v_A \delta m_c$

$$= P_A v_A \mathcal{D}_m dt$$

$$\delta W_B = - P_B v_B \mathcal{D}_m dt$$

$$\Rightarrow \mathcal{P}_{pression} = \frac{\delta W_A + \delta W_B}{dt} = \mathcal{D}_m (P_A v_A - P_B v_B)$$

12) Le fluide reçoit de la chaleur dans l'évaporateur

de la part de la source froide qui est l'air extérieur.
bilan enthalpique pour le fluide traversant l'évaporateur:

$$h_1 - h_4 = \underbrace{w_i}_{\text{pas de pièces}} + q = q_{41} = q_F$$

mécaniques mobiles

lecture graphique: $h_4 = h_3 = 970 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
 $h_1 = 495 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$\Rightarrow q_F = 155 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

13) $\dot{Q}_{th_{23}} = -8 \text{ kW} = \dot{m}_{\text{fluide}} q_c$

$$\Rightarrow \dot{m}_{\text{fluide}} = \frac{\dot{Q}_{th_{23}}}{q_c} = \frac{-8 \cdot 10^3}{-195 \cdot 10^3} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1} = \dot{m}_{\text{fluide}}$$

$\dot{Q}_{th_{\text{regne}} \text{ par eau}} = -\dot{Q}_{th_{23}}$ (condenseur calorifugé)
 $= \dot{m}_{\text{eau}} c \Delta T_{\text{eau}}$

$$\Rightarrow \dot{m}_{\text{eau}} = \frac{\dot{Q}_{th_{\text{regne}} \text{ par eau}}}{c \Delta T_{\text{eau}}} = \frac{8 \cdot 10^3}{4,18 \cdot 10^3 (35-30)}$$

$$\dot{m}_{\text{eau}} = 0,4 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

ou $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \dot{V}_{\text{eau}} = 0,4 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} = 1 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$

14) $\text{COP} = \frac{\text{but}}{\text{coût}} = \frac{-\dot{Q}_{th_{23}}}{\dot{Q}_{i_{12}}} = \frac{-q_c}{w_i} = \frac{195}{40}$

$$\Rightarrow \text{COP} = 4,9$$

$\dot{Q}_i = \dot{m}_{\text{fluide}} w_i = 4 \cdot 10^{-2} \times 40 = 2 \text{ kW} = \dot{Q}_i$

$$\left(= \frac{-\dot{Q}_{th_{23}}}{\text{COP}} = \frac{8}{4,9} = 2 \text{ kW} \right)$$

III) ETUDE DU CYCLE THERMODYNAMIQUE:

15) * En sortie du compresseur, au point 2, on a de la vapeur sèche.

* Par extrapolation (lecture graphique): $T_2 = 67^\circ \text{C}$

* GP $\Rightarrow$ 2^{ème} loi de Joule: $dh = c_p dT$

$\Rightarrow$ les isothermes sont des isenthalpes, donc des verticales

* + la pression est faible, + on se rapproche du modèle du GP, et + les isothermes ont une pente élevée, ce qui est le cas en bas (P faible) à droite (vapeur) du diagramme.

* compression adiabatique (compresseur calorifugé) + réversible
 $\Rightarrow$ isentropique

$$dh = c_p dT = T \frac{ds}{ds} + v dp$$

GP (2^{ème} loi de Joule) $\uparrow$ isentropique
 identité thermodynamique

ou équation d'état des GP: $Pv = nT = \frac{R}{M} T$

$$\Rightarrow v = \frac{RT}{P}$$

$$\Rightarrow c_p dT = \frac{RT}{P} dP \Rightarrow c_p \frac{dT}{T} = n \frac{dP}{P}$$

ou $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ et $c_p - c_v = n$ (loi de Mayer)

$$\Rightarrow c_p = \frac{\gamma n}{\gamma - 1} \Rightarrow \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow \gamma \frac{dT}{T} = (\gamma - 1) \frac{dP}{P}$$

on intègre $\Rightarrow \gamma \ln \frac{T_2}{T_1} = (\gamma - 1) \ln \frac{P_2}{P_1}$
 ($\gamma = c_p/c_v$)

$$\Rightarrow \ln \frac{T_2^\gamma P_1^{1-\gamma}}{T_1^\gamma P_2^{1-\gamma}} = 0 \Rightarrow T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma P_2^{1-\gamma}$$

(loi de Laplace)

lecture graphique: $T_2 = 67^\circ \text{C} = 340 \text{ K}$

$P_2 = 24 \text{ bar}$

$T_1 = -5^\circ \text{C} = 268 \text{ K}$

$P_1 = 6 \text{ bar}$

(entropie Δ échelle log)

$$\gamma \ln \frac{T_2}{T_1} = (\gamma - 1) \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Rightarrow \gamma = \frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\ln \frac{P_2}{P_1} - \ln \frac{T_2}{T_1}} \Rightarrow \boxed{\gamma = 1,2}$$

16) Dans le condenseur, le fluide dégage de la chaleur en se liquéfiant (chaleur latente de liquéfaction < 0).

• lecture graphique : $\boxed{T_3 = 40^\circ\text{C}}$

17) Au point 4 (sortie du détendeur), lecture graphique :

$\boxed{x_4 = 0,36}$ (extrapolation / courbes isothermes)

$\boxed{T_4 = -3^\circ\text{C}}$ (extrapolation / courbes isothermes)

18) Cette surchauffe permet d'avoir au point 1 du la vapeur sèche. Ainsi, dans le compresseur, on aura uniquement de la vapeur sèche (risque moindre de corrosion).

$$19) dh = T \underset{\text{isentrope}}{d\phi} + v dP = c_p dT$$

$\uparrow$
GP (2^{ème} loi deoule)

$$\text{or } v = \frac{\gamma T}{P} \Rightarrow \frac{\gamma T}{P} dP = c_p dT$$

$$\dots \text{cf 15)} \Rightarrow T^\gamma P^{1-\gamma} = T_0^\gamma P_0^{1-\gamma}$$

$$\Rightarrow \gamma \ln T + (1-\gamma) \ln P = \gamma \ln T_0 + (1-\gamma) \ln P_0$$

$$\Rightarrow \ln P = \ln P_0 + \frac{\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{T}{T_0}$$

$$\text{or } dh = c_p dT \Rightarrow h - h_0 = c_p (T - T_0) \Rightarrow \frac{T}{T_0} = 1 + \frac{h - h_0}{c_p}$$

$$\Rightarrow \boxed{\ln P = \ln P_0 + \frac{\gamma}{\gamma-1} \ln \left(1 + \frac{h - h_0}{c_p} \right)}$$

branche logarithmique en accord avec la courbe sur le diagramme
(si $h \nearrow$, $\ln P \nearrow$, fonction croissante)

20) Ce cycle peut être celui d'un climatiseur (but : refroidir la source froide $\Rightarrow$ évaporateur) en prenant de l'énergie à la source chaude $\Rightarrow$ condenseur). C'est un cycle inversé.

21) * Lors de l'évaporation, le fluide est à la température de $T_3 = -3^\circ\text{C}$ au quasiment tout le polier.

Or le fluide doit prendre de l'énergie à la source froide (air extérieur). Il faut donc que la température extérieure soit supérieure à -3°C .

* $T_1 = -5^\circ\text{C}$. A cause de la surchauffe dans l'évaporateur, il faut que la température extérieure soit supérieure à -5°C , ou alors il faut l'apport d'un chauffage électrique ou d'une chaudière.

IV) TRANSFERT THERMIQUE AVEC L'ECHANGEUR EXTERIEUR :

22) Cette couche de givre a pour effet de diminuer le transfert thermique entre les plaques de l'évaporateur et l'air car :

* ça augmente la résistance thermique (épaisseur de givre supplémentaire)

* la conductivité thermique de l'eau est faible devant celle des plaques.

Ainsi, on prélèvera moins d'énergie à la source froide.

23) Le COP diminue moins fortement pour $T < 0^\circ\text{C}$

car la conductivité thermique de l'eau solide est + grande que la conductivité thermique de l'eau liquide.

24) * inversion de cycle : on prélève de l'énergie à la source chaude et on en cède à la source froide $\Rightarrow$ on fournit de l'énergie à la source froide $\Rightarrow$ dégivrage.

* augmenter la puissance du ventilateur au niveau de l'évaporateur $\Rightarrow$ le fluide va circuler + vite $\Rightarrow$ le givre va s'échauffer et s'évaporer.

* Dans les 2 cas, ça fait baisser le COP ($|Q_c|$, W)

25)

système compris entre x et $x+dx$:

$dU = \underbrace{\frac{\partial U}{\partial t}}_{\text{régime permanent}} dt = \underbrace{\dot{Q}_e(x) - \dot{Q}_e(x+dx)}_{\substack{\text{1^{er} principe} \\ + \dot{Q}_w \\ (-P_{ext} \frac{dV}{dt}) \\ \text{régime permanent}}}$

$\Rightarrow \dot{Q}_e(x) = \dot{Q}_e(x+dx)$

$\dot{Q}_e(x) S dt = \dot{Q}_e(x+dx) S dt \Rightarrow \dot{Q}_e = c \dot{Q}_e$

loi de Fourier : $\vec{j}_q = -\lambda \text{ grad } T = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \vec{u}_x$

$$\Rightarrow \frac{dT}{dx} = c \Rightarrow T = Ax + B$$

$$\Rightarrow T(x) = T_c + \frac{(T_f - T_c)}{e} x$$

$$\phi = j_q S = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} S = -\lambda \frac{T_f - T_c}{e} S$$

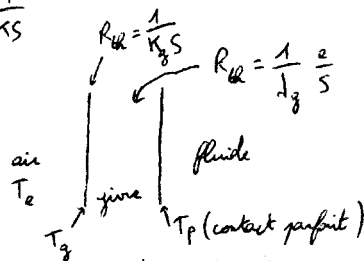
$$\Rightarrow R_g = \frac{T_c - T_f}{\phi} = \frac{1}{\lambda_g} \frac{e}{S}$$

$$26) R_{th} = \frac{|T - T_e|}{|P|} = \frac{1}{KS}$$

$$27) * \text{ sans givre : } P = KS |T_p - T_e| = KS (T_e - T_p)$$

$$R_{th} = \frac{T_e - T_p}{P} = \frac{1}{KS}$$

* avec le givre :



ces 2 résistances thermiques sont en série :

$$P_g = K_g S (T_e - T_g) = \frac{\lambda_g S}{e} (T_g - T_p) = \frac{T_e - T_p}{R_{ag}}$$

(P_g est le même partout, de même qu'une intensité de courant)

$$\begin{aligned} \Rightarrow T_e - T_p &= R_{ag} P_g = (T_e - T_g) + (T_g - T_p) \\ &= \frac{P_g}{K_g S} + \frac{1}{\lambda_g} \frac{e}{S} P_g \end{aligned}$$

$$\Rightarrow R_{th_g} = \frac{1}{K_g S} + \frac{1}{\lambda_g} \frac{e}{S} \quad \text{ces résistances sont bien en série}$$

$$\Rightarrow T_e - T_p = \frac{1}{KS} P = \left(\frac{1}{K_g S} + \frac{1}{\lambda_g} \frac{e}{S} \right) P_g$$

$$\Rightarrow \frac{P_g}{P} = \frac{\frac{1}{KS}}{\frac{1}{K_g S} + \frac{1}{\lambda_g} \frac{e}{S}} = \frac{\frac{1}{K}}{\frac{1}{K_g} + \frac{e}{\lambda_g}} = \frac{P_g}{P}$$

28) Quand apparaît la couche de givre, $e \neq 0$

$$\Rightarrow \frac{P_g}{P} = \frac{\frac{1}{K}}{\frac{1}{K_g} + 0} = \frac{K_g}{K}$$

$$\frac{P_g}{P} = \frac{K_g}{K} = 0,20$$