

A- Physique: Pompe à chaleur

1a/ Faisons l'hypothèse d'un mélange diphasé. Alors $P = 3,6 \text{ bar}$. L'enthalpie totale vaut : $61 = m \times 4,7 + (1-m) \times 157 \Rightarrow$ soit $m = 0,630 \text{ kg}$. Le résultat non absurde justifiant l'hypothèse.

Pour l'entropie : $S = m \times 0,017 + (1-m) \times 0,565 \Rightarrow$ soit $S = 0,220 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Pour le volume : $S = m \times 0,73 + (1-m) \times 48,6 \Rightarrow$ soit $V = 18,4 \text{ L}$.

1b/ L'hypothèse d'un mélange diphasé, conduit à une valeur de m négative. On suppose alors que le fréon est gazeux puisque l'entropie est élevée. S'agissant d'un gaz parfait on sait qu'elle s'écrit : $S = S^\circ + c_p \cdot \ln(T/T^\circ)$ soit ici $0,565 = 0,552 + 0,879 \times \ln(T/333)$ d'où $T = 65^\circ \text{C}$.

On trouve : $V = rT/P$ soit $V = 11,8 \text{ L}$ et $H = H^\circ + c_p(T - T^\circ)$ soit $H = 182,4 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

2/ diagramme de Clapeyron: voir cours.

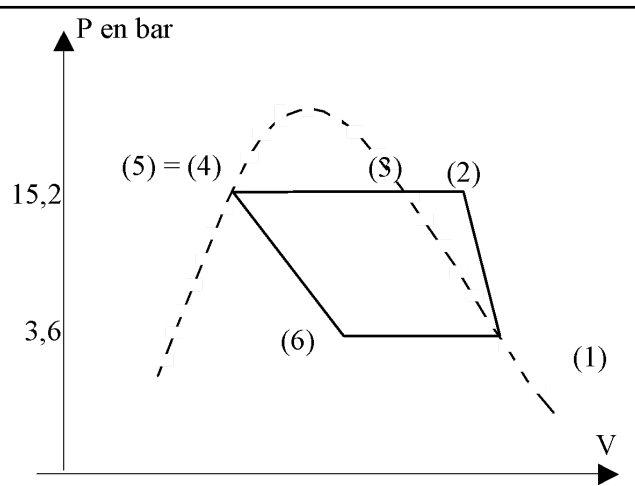
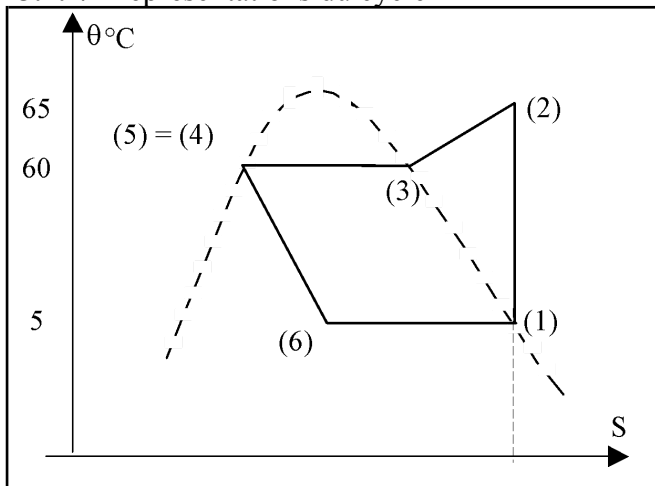
3.1.1/ De (1)→(2) S est constant = 565 SI; d'après la question 1b/ on peut répondre.

(5) est réputé identique à (4)

De (5)→(6) H est constant = 61000 SI; d'après la question 1a/ on peut également répondre.

	P(bar)	θ en $^\circ\text{C}$	Etat
(1)	3,6	5	Vapeur saturante
(2)	15,2	65	vapeur
(3)	15,2	60	vapeur saturante
(4)	15,2	60	liquide saturé
(5)	15,2	60	liquide saturé
(6)	3,6	5	diphasé

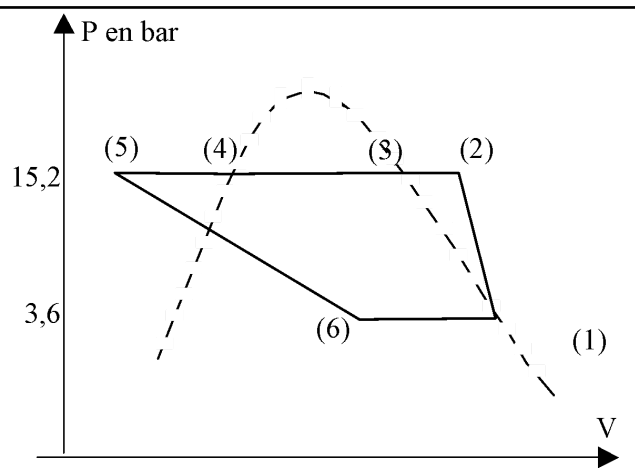
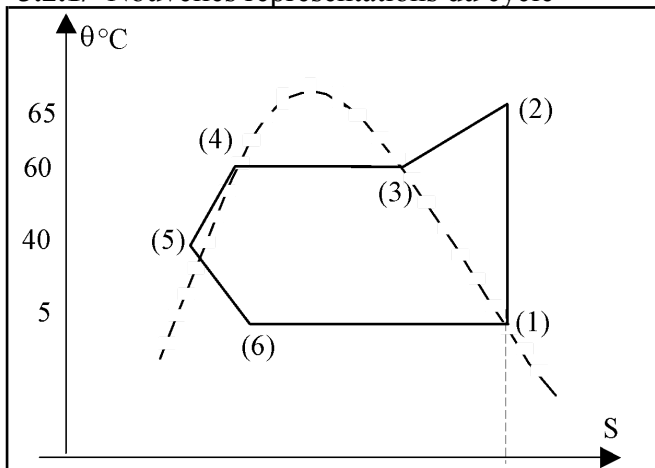
3.1.2/ Représentations du cycle



$$e = \frac{\text{chaleur fournie à la source chaude}}{\text{travail mécanique reçu}} = \frac{H_2 - H_5}{H_2 - H_1} = 4,78$$

3.1.3/ Efficacité :

3.2.1/ Nouvelles représentations du cycle



3.2.2/ Par hypothèse l'enthalpie du liquide en (5) est $H_{liq}(40^\circ C)$. Donc $H_6 = 39 = x \cdot 4,7 + (1-x) \cdot 157$
 $\Rightarrow x = 0,77$ Ensuite $S_6 = x \cdot 0,017 + (1-x) \cdot 0,565 = 0,140 \text{ kJ.kg}^{-1} \cdot K^{-1}$ et $V = 11,5 \text{ L}$.

3.1.3/ Nouvelle efficacité : $e' = \frac{H_2 - H_5}{H_2 - H_1} = 5,65$. performance supérieure.

B- Chimie: Le métal zinc

1.1/ structure électronique : $1s^2 - 2s^2 - 2p^6 - 3s^2 - 3p^6 - 3d^{10} - 4s^2$

1.2/ Zn^{2+} a la structure d'un gaz rare l'argon.

1.3.1/ structure h c : voir cours et figure ci-contre.

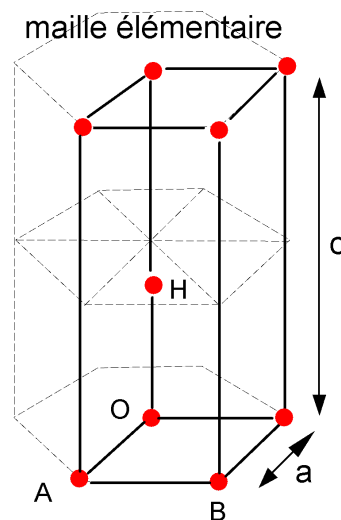
1.3.2/ Les atomes O, A, H, et B sont en contact, donc

- $2R = a = 266 \text{ pm}$
- $OH^2 = (c/2)^2 + a^2/3 = 4R^2$ donc $c = 434 \text{ pm}$.

1.3.3/ il y a : $1 + 8 \cdot 1/8 = 2$ atomes Zn par maille, donc

$$C = \frac{\text{volume des atomes}}{\text{volume d'une maille}} = \frac{8\pi R^3/3}{c(a \cdot a \sqrt{3}/2)} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$$

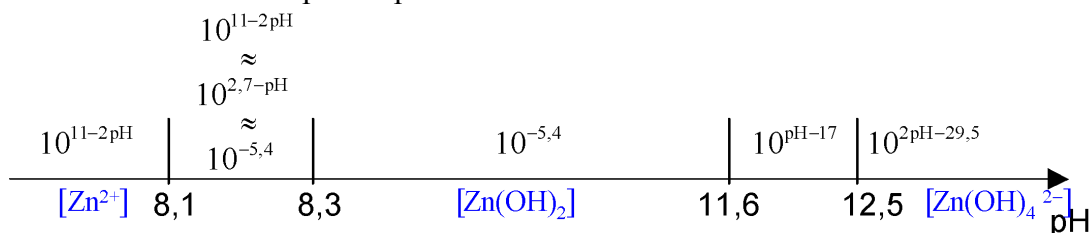
$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{2 \cdot 65,4 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot a^3 \sqrt{2}} = 9160 \text{ kg.m}^{-3} \text{ donc densité } d = 8,16.$$



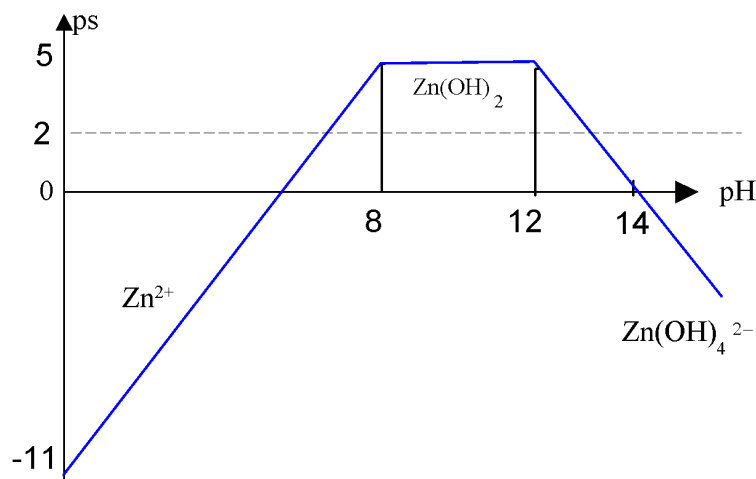
2.1/ $s = [Zn^{2+}] + [Zn(OH)^+] + [Zn(OH)_2] + [ZnO_2H^-] + [Zn(OH)_4^{2-}]$

$$\text{soit } s = \frac{h^2 K_3}{10^{-28}} + \frac{h K_1 K_3}{10^{-28}} + K_2 + \frac{K_4}{h} + \frac{K_5}{h^2} \text{ ou bien } s = 10^{11-2pH} + 10^{2,7-pH} + 10^{-5,4} + 10^{pH-17} + 10^{2pH-29,5}$$

2.2/ On établit les zones d'exposant prédominant



2.3/ On peut négliger les intervalles 8,1-8,3 et 11,6-12,5 pour ne garder que trois portions de droites de pente +2, 0 et -2.



2.4/ Il se produit la réaction : $Zn^{2+} (aq) + 2OH^- = Zn(OH)_2 (s)$

Cette réaction est quasi-quantitative dès que le précipité se forme. Les proportions étant équimolaires, il restera $[Zn^{2+}] = 0,510^{-2} M$ (le volume étant de 100 mL), donc $[OH^-]^2 = 2.10^{-15}$ soit $pH = 6,65$. Le graphe précédent donne : $ps = 2,3$ soit $[Zn^{2+}] = 5.10^{-3} M$ il y a donc aussi $5.10^{-3} M$ de précipité (il s'agit d'une pseudo concentration évidemment).

3.1.1/ La loi de Nernst donne : $E^0 = +0,94 + 0,03 \cdot \log(10^{-6}/1)$ donc $E^0 = -0,76 V$.

3.1.2/ Le produit de solubilité donne : $[Zn^{2+}].[OH^-]^2 = 10^{-17}$ avec $[Zn^{2+}] = 10^{-6}$ on trouve $pH = 8,5$ de même pour la dissolution : $[Zn(OH)_4^{2-}].[H^+]^2 = 10^{-29,5}$ avec $[Zn(OH)_4^{2-}] = 10^{-6}$ donc $pH = 11,75$. 3.1.3/ passivation: le zinc est protégé par son hydroxyde. immunité: le potentiel est tel que le métal est dans sa zone d'existence corrosion: le potentiel est tel que le zinc se corrode en présence d'eau	Le diagramme de Pourbaix pour le zinc illustre les conditions de stabilité du métal en fonction du potentiel redox (E) et du pH. L'axe vertical représente le potentiel E, et l'axe horizontal représente le pH. Trois zones sont délimitées : la zone d'immunité (en bas à gauche), la zone de corrosion (en bas à droite et au milieu à gauche), et la zone de passivation (en haut à droite). Des lignes de séparation relient ces zones, montrant comment la stabilité du zinc change avec le pH et le potentiel.
---	--

3.2.1/ Galvaniser: diffusion de zinc fondu dans le fer. Une rayure qui mettrait le fer en contact avec l'air atmosphérique aura pour conséquence d'oxyder le zinc (cf les E^0).

3.2.2/ Poe sur la masse de fer d'un bloc métallique en zinc qui va servir d'anode. Ce bloc va se corroder à la place du fer.

4.1.1/ $\Delta_r H^\circ(298 K) = -348 - 296,9 + 202,9 = -442 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow$ loi de Kirchhoff

$$\Delta_r H^\circ(1300 K) = \Delta_r H^\circ(298 K) + \int_{298}^{1300} (51,6 + 51,1 - 58,1 - 1,5 \cdot 34,2) dT = -448,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

4.1.2/ La chaleur élève la température des produits : $448,7 \cdot 10^3 = (51,6 + 51,1 + 6 \cdot 30,7) \cdot (T - 298)$

On trouve alors $T = 1862 K$. La réaction est donc capable d'auto entretenir la température à 1300K.

4.1.3/ Il faut chauffer x mol de SiO_2 : $448,7 \cdot 10^3 = (51,6 + 51,1 + 4 \cdot 30,7 + x \cdot 72,5) \cdot (T - 298)$

La solution doit être $T > 1300 K$ donc $x < 2,2$.

$$t = \frac{97,5}{97,5 + x \cdot 60,1} = 42\%$$

La teneur en ZnS doit être supérieure à :

4.2.1/ On prépare le zinc essentiellement par voie électrolytique, procédé dit d'hydrométallurgie.

4.2.2/ $\Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln K^0$ donc à 1300 K on trouve $K^0 = 0.065$.

4.2.3/ Il faut avoir $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \cdot \ln \phi = RT \cdot \ln(\phi/K^0) < 0$ avec $\phi = \frac{p(CO_2)p(Zn)}{p(CO)} = \frac{p_{Zn}}{\eta}$

Soit avec $K^0 = 6,51 \cdot 10^{-2}$ et $p_{Zn} = 0,5 \text{ bar} \Rightarrow \eta > 7,7$.

4.3.1/ $\Delta_r G^\circ = (-221 + 393,5) - (394 - 213,6 - 5,69) \cdot 1,3 = -56,96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ d'où $K_B^0 = 194,5$.

4.3.2/ On dispose des relations : $P = p(CO) + p(CO_2) + p_{Zn} = 1$ avec $p_{Zn} = 0,5$

donc on peut trouver : $p(CO) + p(CO_2) = 0,5$ et $p(CO) = \eta \cdot p(CO_2)$ soit

les solutions sont $p(CO_2) = 0,5/(1+\eta)$ et $p(CO) = 0,5\eta/(1+\eta)$.

$$K^0_B = \frac{p(\text{CO})^2}{p(\text{CO}_2)} = 194,5$$

En reportant dans on trouve $\eta = 390$ donc nettement supérieur à 7,7.

La production de zinc est effective.
