A- Physique:Pompe à chaleur

1a/ Faisons l'hypothèse d'un mélange diphasé. Alors P = 3,6 bar. L'enthalpie totale vaut :
61 = mx4,7 + (1-m)x157 ⇒ soit m = 0,630 kg. Le résultat non absurde justifiant l'hypothèse.

Pour l'entropie : S = mx0,017 + (1-m)x0,565 ⇒ soit $S = 0{,}220\ kJ.kg^{-1}.K^{-1}$.

Pour le volume : S = mx0,73 + (1-m)x48,6 ⇒ soit V = 18,4 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:
$S = S° + c_p.Ln(T/T°)$ soit ici 0,565 = 0,552 + 0,879xLn(T/333) d'où T = 65 °C .

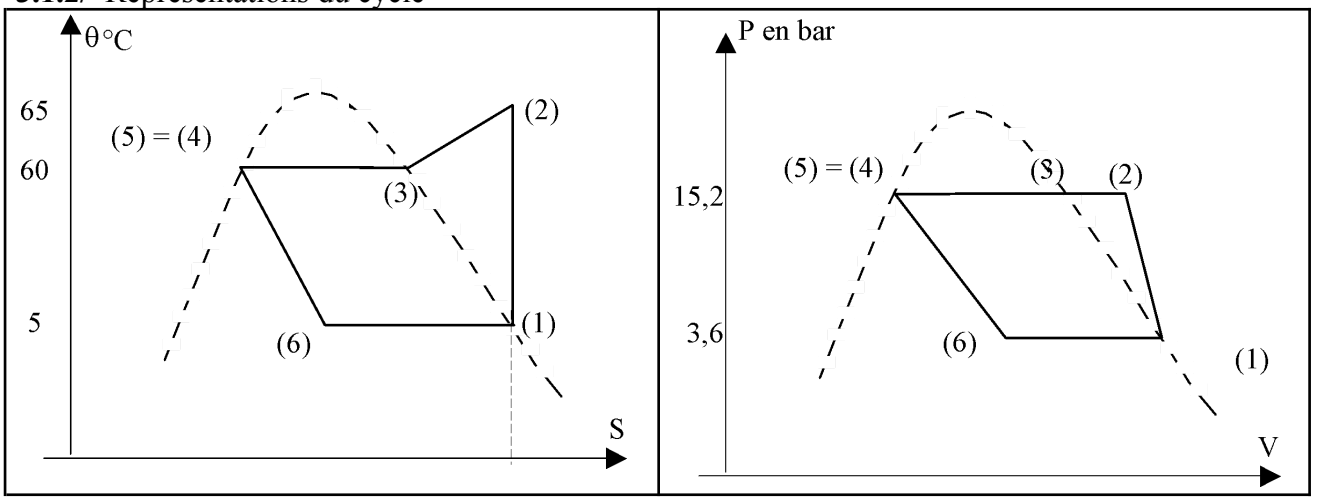
On trouve : V = rT/P soit V = 11,8 L et $H = H° + c_p(T - T°)$ soit $H = 182{,}4\ kJ.kg^{-1}$.

2/ diagramme de Clapeyron: voir cours.

3.1.1/ De (1)→(2) S est constant = 565 SI; d'aprè 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 °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

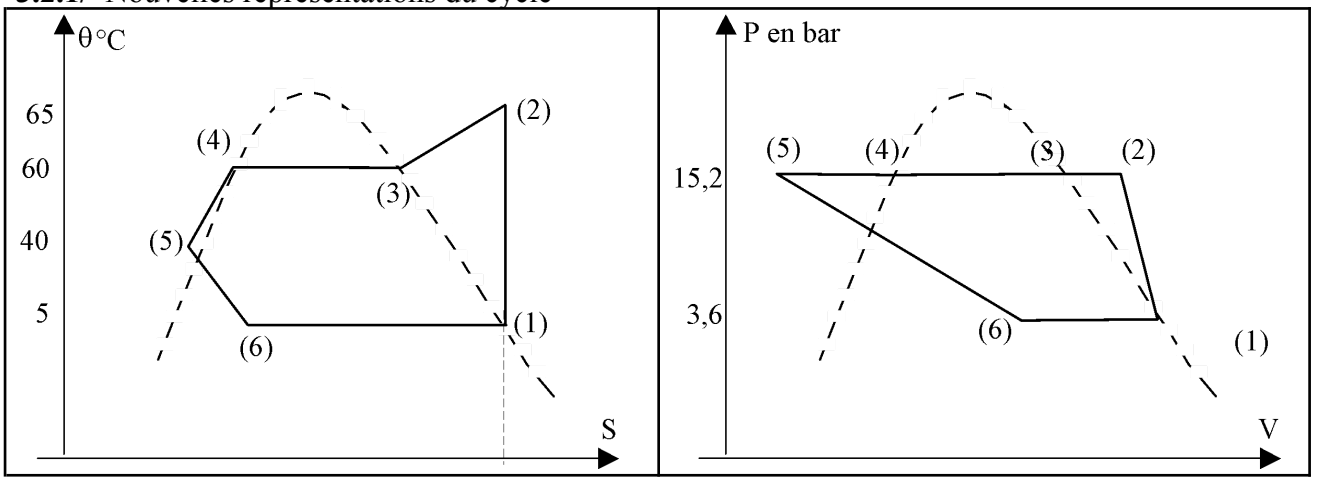
3.1.2/ Représentations du cycle



3.1.3/ Efficacité :

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

3.2.1/ Nouvelles représentations du cycle



3.2.2/ Par hypothèse l'enthalpie du liquide en (5) est H_{liq} (40°C). Donc $H_6 = 39 = x\times4,7 + (1-x)\times157$ $\Rightarrow x = 0,77$ Ensuite $S6 = x\times0,017 + (1-x)\times0,565 = 0,140$ kJ.kg^{-1}.K^{-1} et V = 11,5 L.

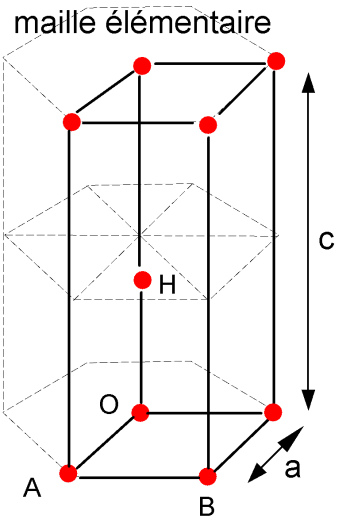
3.1.3/ Nouvelle efficacité : $e' = \dfrac{H_2 - H_5}{H_2 - H_1} = 5,65$. performance supérieure.

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

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

1.3.3/ il y a : $1 + 8\times1/8 = 2$ atomes Zn par maille, donc

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

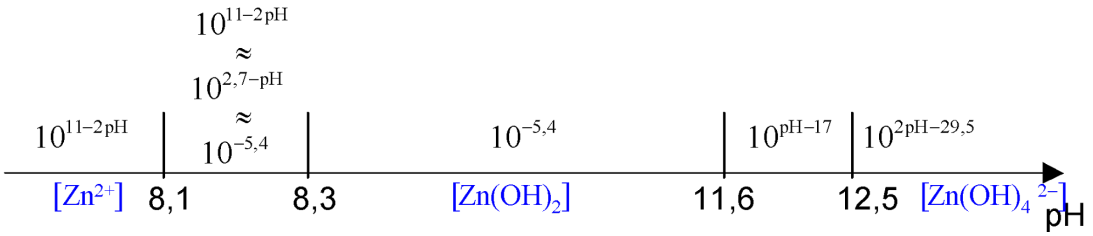
.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{2.65,4\,10^{-3}}{6,0210^{23}a^3\sqrt{2}} = 9160$$ kg.m^{-3} donc densité <u>d = 8,16</u>.

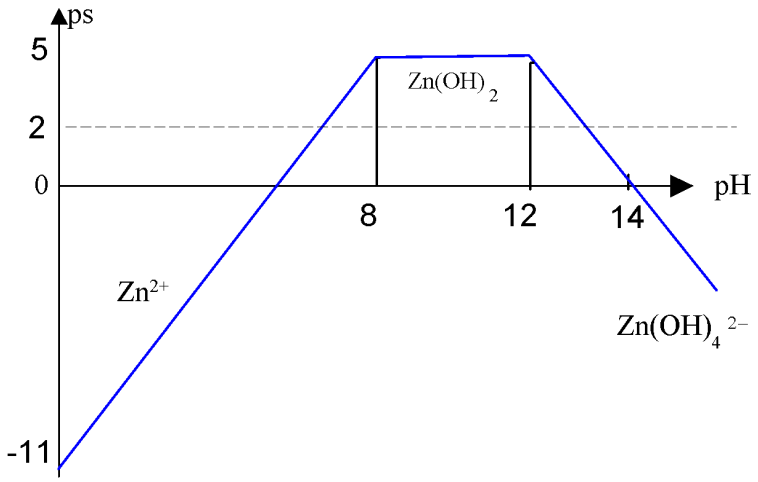
2.1/ $s = [Zn^{2+}] + [Zn(OH)^+] + [Zn(OH)_2] + [ZnO_2H^-] + [Zn(OH)_4^{2-}]$

soit $s = \dfrac{h^2K_3}{10^{-28}} + \dfrac{hK_1K_3}{10^{-28}} + K_2 + \dfrac{K_4}{h} + \dfrac{K_5}{h^2}$ 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 dés 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 evidemment).

3.1.1/ La loi de Nernst donne : $E^0 = +0{,}94 + 0{,}03.\log(10^{-6}/1)$ 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 : $[Zn(OH)_4^{2-}].[H^+]^2 = 10^{-29,5}$

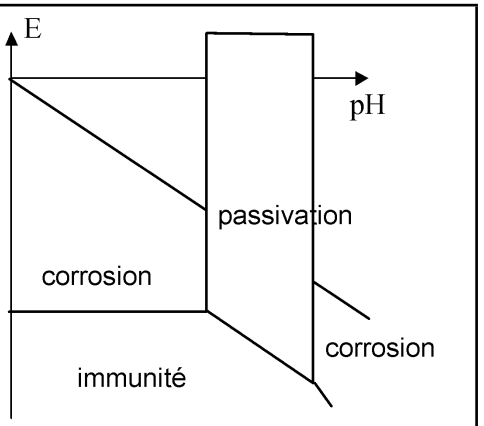
avec $[Zn(OH)_4^{2-}] = 10^{-6}$ donc pH = 11,75.

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



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°).

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/ $\Delta_rH°(298\ K) = -348 - 296{,}9 + 202{,}9 = -442\ kJ.mol^{-1} \Rightarrow$ loi de Kirchoff

$$\Delta_rH°(1300\ K) = \Delta_rH°(298\ K) + \int_{298}^{133}(51{,}6 + 51{,}1 - 58{,}1 - 1{,}5.34{,}2)dT = -448{,}7\ kJ.mol^{-1}.$$

4.1.2/ La chaleur éleve la température des produits : $448{,}7.10^3 = (51{,}6+51{,}1+6.30{,}7).(T-298)$

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 : $448{,}7.10^3 = (51{,}6+51{,}1+4{,}5.30{,}7+x.72{,}5).(T-298)$

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

La teneur en ZnS doit etre supérieure à : $t = \dfrac{97{,}5}{97{,}5 + x.60{,}1} = 42\%$.

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

4.2.2/ $\Delta_rG° = -RT.LnK^0$ donc à 1300 K on trouve $K^0 = 0.065$.

4.2.3/ Il faut avoir $\Delta_rG = \Delta_rG° + RT.Ln\varphi = RT.Ln(\varphi/K^0) < 0$ avec $\phi = \dfrac{p(CO_2)p(Zn)}{p(CO)} = \dfrac{p_{ZN}}{\eta}$

Soit avec $K^0 = 6{,}51.10^{-2}$ et $p_{Zn} = 0{,}5$ bar $\Rightarrow \eta > 7{,}7$.

4.3.1/ $\Delta_rG° = (-221 + 393{,}5) - (394-213{,}6 - 5{,}69).1{,}3 = -56{,}96\ kJ.mol^{-1}$ d'où $K^0_B = 194{,}5$.

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 $p(CO) = \eta.p(CO_2)$ soit

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

En reportant dans $K^0_B = \frac{p(CO)^2}{p(CO_2)} = 194{,}5$ on trouve $\eta = 390$ donc nettement supérieur à 7,7.
La production de zinc est effective.
