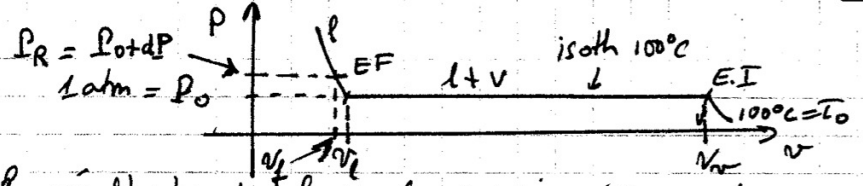


EX1: Changement d'état 1



1%

- 2% W reçu par l'eau = W de la résultante des forces de pression, issues du réservoir de pression, sur le piston séparant le réservoir de l'eau.

$$W = W(\vec{F}_{PR}) = -(P_0 + dP)(V_f - V_i) \approx -P_0(v_f(T_0) - v_r(T_0)) \times m \text{ car } v_f \approx v_r \text{ puisque } dP \ll P_0. \text{ A.N. avec la table } (T_0 = 100^\circ\text{C}) : W(\vec{F}_{PR}) = 169,5 \text{ kJ}$$

3%. On applique le Premier Principe au système eau + piston :

$$\Delta U = -(P_0 + dP)(V_f - V_i) + Q \Rightarrow U(EF) - U(EI) = -\underbrace{(P_0 + dP)}_{= P_f} V_f + \underbrace{P_0}_{= P_i} V_i + Q$$

car $dP \ll P_0 \Rightarrow H(EF) - H(EI) = Q$: la transfo subie par l'eau est bien V monobare "spéciale". D'où $Q = m(h_f(T_0) - h_r(T_0)) = -2,26 \text{ MJ}$

- 4% $\Delta S_{\text{eau}} = \frac{\Delta H_{\text{eau}}}{T_0}$ car la transfo subie par l'eau est 1 traversée de palier de charge d'état $\Rightarrow \Delta S_{\text{eau}} = \frac{H(EF) - H(EI)}{T_0} = \frac{Q}{T_0} = -6,05 \text{ kJ.K}^{-1}$

$$* \Delta S_{\text{therm}} = \frac{-Q_{\Sigma}}{T_{\text{th}}} \stackrel{q_{th} = Q}{\text{(Cours)}} \stackrel{q_{th} = Q}{=} \frac{-\Delta H}{T_0} = +6,05 \text{ kJ.K}^{-1}$$

$$+ \Delta S_{\text{eau + therm}} = \Delta S_{\text{eau}} + \Delta S_{\text{therm}} = \frac{\Delta H}{T_0} - \frac{\Delta H}{T_0} = 0.$$

$$+ S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{eau}} - \frac{Q_{\Sigma}}{T_0} \text{ car } S_{\text{reçue}} = \frac{Q_{\Sigma}}{T_0} \text{ et } S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{eau}} - S_{\text{reçue}}.$$

$$\Rightarrow S_{\text{créée}} = \frac{Q}{T_0} - \frac{Q}{T_0} = 0 \text{ et } S_{\text{reçue}} = \frac{Q}{T_0} = -6,05 \text{ kJ.K}^{-1}$$

+ le système $\Sigma = \text{eau + therm.}$ évolue adiabatiquement donc son entropie ne peut que croître or $\Delta S_{\text{eau + therm}} = 0$ et bien ≥ 0 : ça forme.

5% - la transfo ordonnée et réversible au sens 3 car elle est isentropique* (pour eau + thermostat)

- On peut vérifier qu'elle est réversible au sens 2 car il suffit, dans l'EF cr-dessus, de changer dP en $-dP$ (modification infinitésimale d'l cond. extérieure) pour revenir à l'EI, en repassant par les mêmes états qu'à l'aller.

- Cette transfo est également réversible au sens 1 car il y a en permanence quasi-équilibre mécanique du piston.

* Il faudrait, en toute rigueur, évaluer l'entropie sur tous les états $\in$ à l'isotherme 100°C entre EI et EF, pour l'ensemble eau + thermostat.

Pb: machine frigorifique partiellement réversible avec chngt d'état.

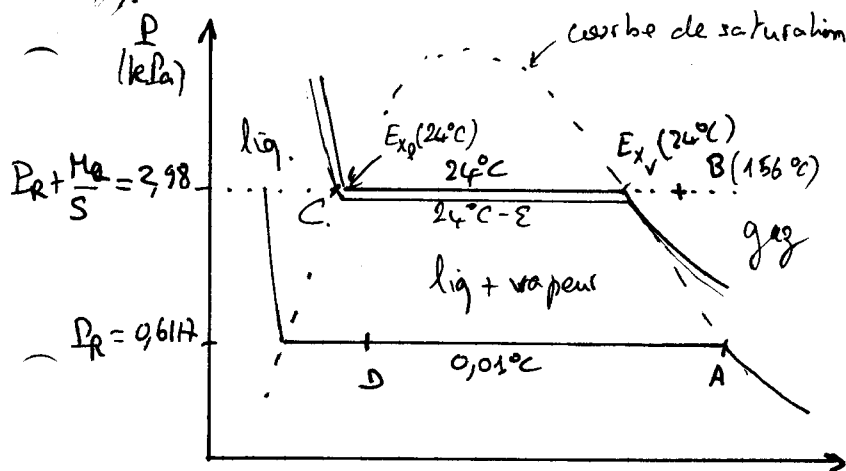
19. A = vapeur d'eau saturante à $T_A = 0,01^\circ\text{C}$. Équilibre du piston en A: $P_A = P_R = 0,6117 \text{ kPa}$
Équilibre de l'ensemble masses dm U piston: $P_B = P_R + \frac{Mg}{S}$. $V_A = 1 \times 206 \text{ m}^3$ (table)

29. La transfo A $\rightarrow$ B est adiabatique et réversible et $\Sigma = \text{gaz parfait}$: on peut appliquer la loi de Laplace: $PV^\gamma = \text{cte} \Rightarrow P \cdot \left(\frac{nRT}{P}\right)^\gamma = \text{cte} \Rightarrow P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cte}$
 $\Rightarrow P_A^{1-\gamma} T_A^\gamma = P_B^{1-\gamma} T_B^\gamma \Rightarrow T_B = T_A \left(\frac{P_A}{P_B}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 273,15 \left(\frac{0,6117}{2,9857}\right)^{\frac{-0,4}{1,4}} = 429,7 \text{ K}$

On en déduit V_B par l'eq. d'état on utilise $PV^\gamma = \text{cte}$, $P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma$

$$\Rightarrow V_B = V_A \left(\frac{P_A}{P_B}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = 206 \times \left(\frac{0,6117}{2,9857}\right)^{\frac{1}{1,4}} = 66,4 \text{ m}^3, T_B = 156,5^\circ\text{C}$$

39.



	état	pression kPa	Temp. °C	volume m³
A	vap sat	0,6117	0,01°C	206
B	gaz	2,9857	429,7 K = 156,5°C	66,4
C	liq sat	2,9857	24°C	$10 \cdot 10^{-3}$
D	$x_v = 3,9\%$	0,6117	0,01°C	7,95

49. L'état C est à la $t^\circ = 24^\circ\text{C} - \varepsilon$ par l'équilibre thermique, à la pression $P_C = P_B =$

$P_R + \frac{Mg}{S} = 2,9857 \text{ kPa}$. D'après le diag. ci-dessus C est infiniment proche de l'état $E_{xl}(24^\circ\text{C})$ = extrémité liquide du point de chngt d'état à 24°C , donc C = liquide saturant à 24°C . $V_C = 1,0028 \text{ L}$ (table). B $\rightarrow$ C monotherme monobare

59. On applique le 1^{er} Principe à l'ensemble $\Sigma = \text{piston U masses dm sur la transfo}$

$$P_{2C}: \Delta U_\Sigma = U_\Sigma(C) - U_\Sigma(B) = W(\vec{F}_{PR}) + W(\Sigma dm \vec{g}) + Q_1. \text{ D'où:}$$

$$U_\Sigma(C) - U_\Sigma(B) = -P_R(V_C - V_B) + Mg(z_B - z_C) + Q_1 = -\left(P_R + \frac{Mg}{S}\right)(V_C - V_B) + Q_1$$

$$\Rightarrow \left(\frac{U_\Sigma(C)}{m} + P_C V_C\right) - \left(\frac{U_\Sigma(B)}{m} + P_B V_B\right) = Q_1 \text{ car } P_B = P_C = P_R + \frac{Mg}{S} : \text{ tout se passe comme si la transfo était monobare spéciale avec le réservoir de pression, de pression effective } P_{eff} = P_R + \frac{Mg}{S}.$$

69. $H(C) - H(B) = Q_1$ et en intégrant l'état $E_{xv}(24^\circ\text{C})$, on a: $H(C) - H(E_{xv}(24^\circ\text{C})) + H(E_{xv}(24^\circ\text{C})) - H(B) = Q_1$ i.e.

$$m(h_g(24^\circ\text{C}) - h_v(24^\circ\text{C})) + \frac{nR\gamma}{\gamma-1}(T_C - T_B) = Q_1 \text{ avec } m = \frac{m}{M} = \frac{1000}{18}$$

$$1 \times (100,65 \cdot 10^3 - 2544,7 \cdot 10^3) + \frac{nR\gamma}{\gamma-1}(24 - 156,4) = -2,658 \text{ MJ} = Q_1$$

$$= -2,44 \text{ MJ} \quad \quad \quad = -0,214 \text{ MJ}$$

6%. les équilibres mécaniques conduisent à : $P_C = P_R + \frac{Mg}{S} = 2,98 \text{ kPa}$ et $P_D = P_R = 0,6117 \text{ kPa}$.

7%. la transfo $C \rightarrow D$ est adiabatique réversible pour Σ_f , donc isentropique pour Σ_f . On a alors $S(D) = S(C)$: $m s_p(24^\circ) = m (x_v s_v(0,01^\circ) + (1-x_v) s_e(0,01^\circ))$
car $P_D = 0,6117 \text{ kPa} \Rightarrow T_D = 0,01^\circ \text{C}$ si Σ_f est diaphane, hypothèse qui est faite dans le texte. D'où : $s_p(24^\circ) - s_e(0,01^\circ) = x_v (s_v(0,01^\circ) - s_e(0,01^\circ))$
$$\Rightarrow x_v = \frac{s_p(24^\circ) - s_e(0,01^\circ)}{s_v(0,01^\circ) - s_e(0,01^\circ)} = \frac{0,35318 - 0}{9,1556 - 0} = 0,03858$$

8%. Avec la table : $V_D = m (x_v v_v(0,01^\circ) + (1-x_v) v_e(0,01^\circ)) = 1 \times (0,039 \times 206 + 0,96 \times 10^3)$
$$V_D = 7,95 \text{ m}^3$$

9%. la transfo $D \rightarrow A$ est isobare spéciale, "mono" thermale et réversible.

On applique le 1^{er} principe à $\Sigma = \Sigma_f$ piston : $\Delta U_\Sigma = -P_R(V_A - V_D) + Q_2$, or $P_R = P_D = P_A \Rightarrow (U_\Sigma(A) + P_A V_A) - (U_\Sigma(D) + P_D V_D) = Q_2 \Rightarrow H(A) - H(D) = Q_2$.
Avec la table, il vient : $m h_v(0,01^\circ) - m (x_v h_v(0,01^\circ) + (1-x_v) h_e(0,01^\circ)) = Q_2$

$$Q_2 = m (1-x_v) (h_v(0,01^\circ) - h_e(0,01^\circ)) = 1 \times 0,96 \times (2500,9 \cdot 10^3 - 0) = 2,404 \text{ MJ}$$

10%. Sur le cycle $W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = (-P_R(V_B - V_A) + E_{p_A}(dm) - E_{p_B}(dm)) + (-P_R(V_C - V_B) + E_{p_B}(dm) - E_{p_C}(dm)) + (-P_R(V_D - V_C) + E_{p_C}(dm) - E_{p_D}(dm)) - P_R(V_A - V_D)$,
les termes en P_R se compensent, il reste $W = E_{p_A}(dm) - E_{p_D}(dm) =$ énergie potentielle de pesanteur perdue pour réaliser le transfert thermique du corps à refroidir vers Σ_f .

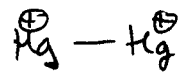
11%. On sommant les ΔU sur la transfo précédentes, on a

$$\Delta U_{A \rightarrow B} + \Delta U_{B \rightarrow C} + \Delta U_{C \rightarrow D} + \Delta U_{D \rightarrow A} = W_{AB} + W_{BC} + Q_2 + W_{CD} + W_{DA} + Q_2$$
$$\Rightarrow U(A) - U(A) = W + Q_1 + Q_2 \Rightarrow 0 = W + Q_1 + Q_2$$

$$p = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{-Q_1 - Q_2} = 9,46$$

$$\text{Efficacité maximale de Carnot : } p_c = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{273,15 + 24}{24 - 0,01} = 12,4$$

Problème : diagramme E-pH de l'élément mercure

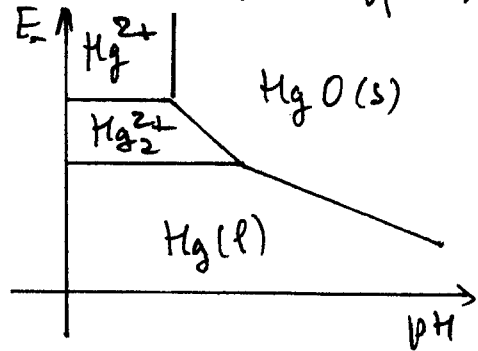
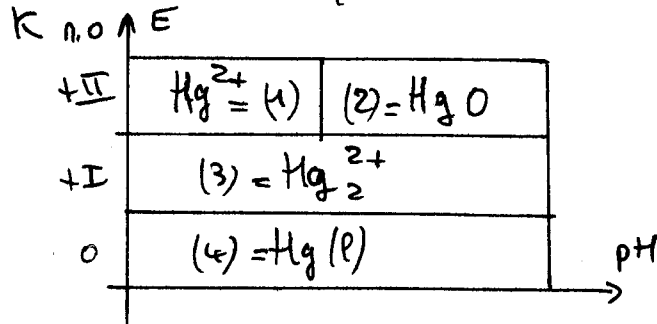


1°. Diagramme de situation : n.o. ($\text{Hg}(l)$) = 0, n.o. ($\text{Hg} / \text{Hg}_2^{2+}$) = +I, n.o. (Hg^{2+}) = +II

et n.o. ($\text{Hg} / \text{HgO}(s)$) = +II car $\text{HgO}(s)$ = solide ionique où $\text{Hg} \equiv \text{Hg}^{2+}$.

L'équilibre $\text{Hg}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{HgO}(s) + 2\text{H}_3\text{O}^+$ conduit à $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Hg}^{2+}]}$ si $\text{HgO}(s)$ existe.
 $\text{HgO}(s)$ existe $\Leftrightarrow K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Hg}^{2+}]}$ et $[\text{Hg}^{2+}] < C$ par conservation de la matière.

$$\Leftrightarrow [\text{Hg}^{2+}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K} < C \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] < (KC)^{1/2} \Leftrightarrow 10^{-\text{pH}} < \sqrt{KC} \Rightarrow \text{pH} > -\log(\sqrt{KC}).$$



2°. Frontière $\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}(l)$:

$\frac{1}{2} \text{Hg}_2^{2+} + e^- = \text{Hg}(l)$, $E = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}(l)) + 0,06 \log \left([\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2} \right)$ si $\text{Hg}(l)$ existe, la frontière est la limite d'existence de la phase liquide. Au vsr de la

frontière, la cons'écrit : $C = [\text{Hg}_2^{2+}] \times 2 + [\text{Hg}(l)]$, d'où $E = E^\circ + 0,06 \log \left(\frac{C-2}{2} \right)^{1/2}$.

D'où, $E_{fr} = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}(l)) + 0,06 \log \left(\frac{C-2}{2} \right)^{1/2}$ en faisant $\varepsilon \rightarrow 0 \Leftrightarrow$ être à la frontière.

$$E_{fr} = 0,84 + 0,06 \log \left(\frac{0,1}{2} \right) = \underline{0,80 \text{ V}}$$

3°. Frontière $\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}$:

$\text{Hg}_2^{2+} + e^- = \frac{1}{2} \text{Hg}_2^{2+}$ avec $E = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2}} \right)$.

Au vsr de la frontière la cons'écrit : $C = [\text{Hg}_2^{2+}] \times 2 + [\text{Hg}_2^{2+}]$

et on trouve à la frontière $[\text{Hg}_2^{2+}] = [\text{Hg}_2^{2+}] \Rightarrow [\text{Hg}_2^{2+}] = [\text{Hg}_2^{2+}] = C/3$. D'où

$$E_{fr} = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{C/3}{\sqrt{C/3}} \right) = 0,92 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{2}{3} \right) = \underline{0,88 \text{ V}} \quad (0,876 \text{ V})$$

4°. Frontière $\text{Hg}^{2+} / \text{HgO}(s)$:

$\text{Hg}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{HgO}(s) + 2\text{H}_3\text{O}^+$ et $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Hg}^{2+}]}$ si $\text{HgO}(s)$ existe.

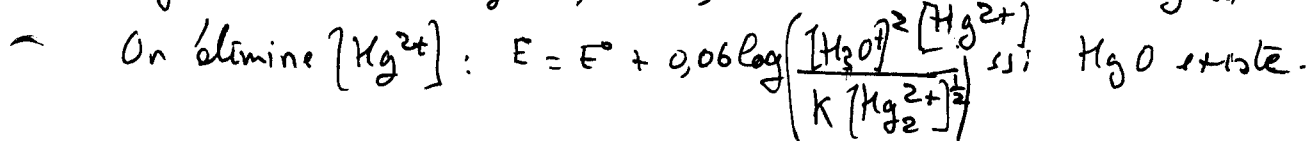
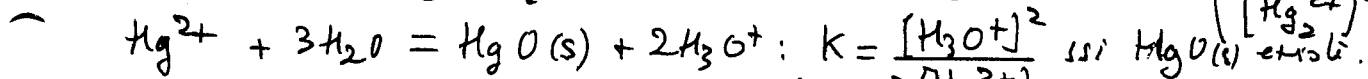
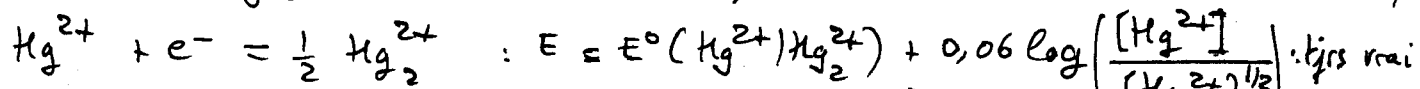
Au vsr de la frontière, la cons'écrit : $C = [\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgO}(s)]$.

Pour, si $\text{HgO}(s)$ existe, $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C-\varepsilon}$ et la frontière = limite d'existence

du solide HgO , revient à faire $\varepsilon \rightarrow 0$: $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2_{fr}}{C} = 10^{-2\text{pH}_{fr}} / C \Rightarrow$

$$\log K = -2\text{pH}_{fr} - \log C \Rightarrow \text{pH}_{fr} = -\frac{1}{2}(\log K + \log C) = -\frac{1}{2}(-2,3 - 1) = \underline{1,65}$$

5% Frontière $\text{Hg}_2^{2+} / \text{HgO}(s)$: on a l'équilibre et le potentiel de la solution donné par



Au vsn de la frontière, la con s'écrit : $c = [\text{Hg}_2^{2+}] \times 2 + [\text{HgO}(s)]$, d'où :

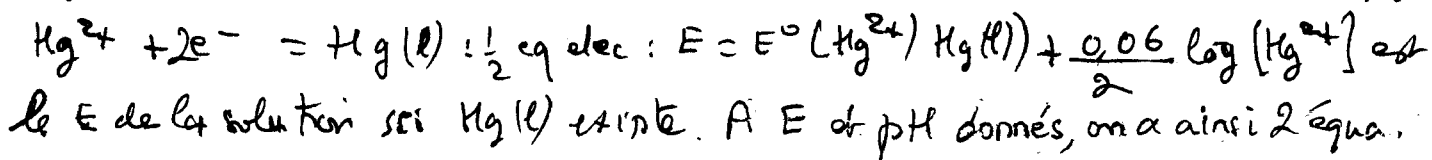
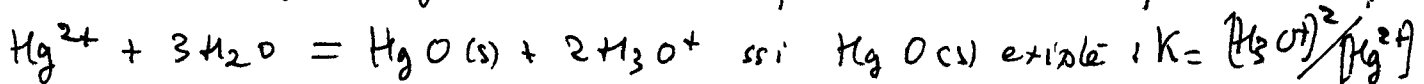
$$E = E^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K (c/2)^{1/2}} \right) \text{ . La frontière est la limite d'existence de HgO}$$

$$\Rightarrow E \rightarrow 0 \text{ ci-dessus, il vient alors } E_f = E^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K \sqrt{c/2}} \right) = E^\circ + 0,06 \log \left(\frac{10^{-2\text{pH}}}{K \sqrt{c/2}} \right)$$

$$E_f = E^\circ - 0,12 \text{ pH} - \log(K \sqrt{c/2}) \times 0,06 = 0,92 - 0,06 \log(10^{-23} \sqrt{0,1/2}) - 0,12 \text{ pH}$$

$$E_f = 1,1 - 0,12 \text{ pH}$$

6% Frontière $\text{Hg}(l) / \text{HgO}(s)$: on a l'équilibre et la demi-équation électrochimique



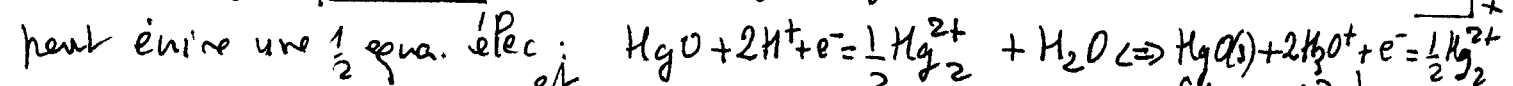
pour 1 seule inconnue $[\text{Hg}_2^{2+}]$. Le système est donc sans solution dans le cas général,

sauf si solut. equa 1 = solut. equa 2, pour 1 valeur $E(\text{pH})$ particulière. Cela revient à éliminer

$$\text{alors } [\text{Hg}_2^{2+}], \text{ il vient : } E_f = E^\circ + 0,03 \log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K} \right) = E^\circ - 0,06 \text{ pH} - 0,03 \log K$$

$$E_f = 0,85 - 0,03 \times (-2,3) - 0,06 \text{ pH} = 0,92 - 0,06 \text{ pH} = \text{équation de la ligne de coexistence de Hg}(l) \text{ et HgO}(s).$$

complément : question 5 : le couple $\text{Hg}_2^{2+} / \text{HgO}(s)$ est 1 couple redox, donc on peut écrire une $\frac{1}{2}$ équ. élec :



$$\text{par lequel le potentiel redox : } E = E^\circ(\text{HgO} / \text{Hg}_2^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2}} \right) \text{ . Le } E \text{ est le } E \text{ de la solution contenant le couple HgO} / \text{Hg}_2^{2+} \text{ et}$$

le couple $\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}$ donc les E de ces couples sont égaux entre eux (équilibre) :

$$E^\circ(\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2}} \right) = E^\circ(\text{HgO} / \text{Hg}_2^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2}} \right)$$

$$\text{et } K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \Rightarrow E^\circ(\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2}} \right) = E^\circ(\text{HgO} / \text{Hg}_2^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{K [\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2}} \right)$$

$$\text{D'où : } E^\circ(\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}) = E^\circ(\text{HgO} / \text{Hg}_2^{2+}) + 0,06 \log K \Rightarrow E^\circ(\text{HgO} / \text{Hg}_2^{2+}) = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}) - 0,06 \log K$$

$$= 1,058 \text{ V}$$