# A3– Themodynamique et oxydo-réduction

⋆⋆⋆ **Exercice N°1–**

On considère un moteur thermique réversible alimenté par des sources solides de températures initiales $T_{10} = 373$ K et $T_{20} = 272$ K, avec la même capacité thermique $C$. Les températures $T_1$ et $T_2$ des sources varient en même temps que le moteur fonctionne.

1. Calculer la température finale des sources ainsi que le travail fourni par le moteur.
2. Calculer le rendement de ce moteur.
3. Quel serait le rendement si les sources avaient des températures constantes ?

⋆⋆⋆ **Exercice N°2–**

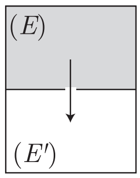
Un fil cylindrique selon l'axe $\vec{u}_x$, de rayon $a$ et de longueur $L$, de conductivité électrique $\gamma$, de conductivité thermique $\lambda$, de capacité thermique massique $c$ et de masse volumique $\mu$, est parcouru par un courant $I$ constant et uniforme. On néglige les pertes thermiques latérales. On se place en régime permanent et on impose une température $T_0$ à chaque extrémité :

$$T(x = 0) = T(x = L) = T_0$$

1. Déterminer $T(x)$.
2. Déterminer, si cela existe, la température maximale dans le fil.
3. Peut-on prévoir ce résultat, en évoquant les symétries du problème ?
4. Effectuer un bilan d'entropie et commenter.

⋆⋆ **Exercice N°3–**

Une mole de gaz parfait est initialement contenue dans une enceinte $(E)$ de volume $V$, séparée d'une enceinte $(E')$ de même volume, initialement vide. Un orifice de très petite section $S$ est ménagé entre les deux enceintes, ce qui a pour conséquence de laisser les $N = N_A$ particules diffuser d'une cavité à l'autre.
La température est supposée constamment égale à la température extérieur $T_e$ dans les deux enceintes, dans tout l'exercice.




1. Décrire l'état final.
2. Trouver les expressions des nombres de particules $N(t)$ et $N'(t)$ dans chaque enceinte.
3. Représenter les graphes de $N(t)$ et $N'(t)$ sur un même système d'axes.
4. Quelle quantité reste constante au cours du temps ?

⋆⋆ **Exercice N°4–**

On enferme une mole de gaz parfait dans une enceinte diatherme (ses parois sont parfaitement perméable aux transferts thermiques), dont une paroi horizontale (de masse négligeable) est mobile par translation verticale. Initialement, la pression est assurée exclusivement par une masselotte de masse $m$ posée sur la paroi mobile. L'état d'équilibre est noté $(p_1, V_1, T_1)$.

1. On place, sans précaution, une seconde masselotte identique à la première, sur la paroi qui s'enfonce verticalement. L'enceinte reste en contact thermique avec une source à la température $T_s = T_1$ au cours de la transformation ; grâce aux frottements, après oscillations, la paroi s'immobilise à sa position d'équilibre. Déterminer la variation d'entropie du gaz.
2. La position d'équilibre précédente étant atteinte, on retire brusquement la seconde masselotte. Déterminer la variation d'entropie du gaz au cours de cette transformation.
3. Faire un bilan d'entropie (variation d'entropie et entropie créée) à l'issue de la totalité des transformations.

On supposera que toute l'énergie dissipée par frottements est récupérée par le gaz au cours des transformations.
On rappelle l'expression de l'entropie de $n$ moles d'un gaz parfait : $S = \dfrac{nR}{\gamma - 1} \ln(T^\gamma p^{1-\gamma}) + \text{cte}$.

**⋆⋆⋆ Exercice N°5–**

On réalise une solution tamponnée à pH = 9, puis saturée en hydroxyde de zinc, dans laquelle on plonge une lame de zinc métallique.

1. Écrire la demi-réaction électronique relative au couple $Zn(OH)_{2(sol)}/Zn$ et calculer la valeur du potentiel standard $E^0$ correspondant, en milieu basique.
2. Calculer la valeur du potentiel de l'électrode de zinc quand elle est plongée dans cette solution.
3. Montrer qu'en théorie le zinc est thermodynamiquement oxydable par l'eau. Quelle pression de dihydrogène serait théoriquement nécessaire pour obtenir l'état d'équilibre ?

Données :

– potentiel standard du couple $Zn^{2+}/Zn$ : $E_1^0 = -0,76$ V
– produit de solubilité de $Zn(OH)_{2(sol)}$ : $K_s = 10^{-16}$

**⋆ Exercice N°6–**

Déterminer les constantes d'équilibre des équilibres suivants :

1. $2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O + 3\,Cl_2 \leftrightharpoons Cr_2O_7^{2-} + +14\,H^+ + 6\,Cl^-$
2. $Zn + I_2 \leftrightharpoons Zn^{2+} + 2\,I^-$

On donne les potentiels standard des couples :

| | |
|---|---|
| $Cl_2/Cl^-$ ................. $E_1^0 = 1,36$ V | $Zn^{2+}/Zn$................. $E_3^0 = -0,76$ V |
| $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$............ $E_2^0 = 1,33$ V | $I_2/I^-$ .................... $E_4^0 = 0,54$ V |

Réponses

**Exercice N°1–**

1. $T_f = \sqrt{T_{10}T_{20}} = 319$ K et $W_{\text{fourni}} = C\left(\sqrt{T_{10}} - \sqrt{T_{20}}\right)^2$
2. $\eta = 1 - \sqrt{\dfrac{T_{20}}{T_{10}}} = 0,14$
3. $\eta_{\max} = 1 - \dfrac{T_{20}}{T_{10}} = 0,27$

**Exercice N°2–**

1. $T(x) = \dfrac{I^2}{2\gamma\lambda S^2}(Lx - x^2) + T_0$
2. $T_{\max} = \dfrac{I^2L^2}{8\gamma\lambda S^2} + T_0$
3. $T$ symétrique par rapport à $\dfrac{L}{2} \Rightarrow T(x - \dfrac{L}{2}) = T(\dfrac{L}{2} - x)$, d'où : $\left.\dfrac{dT}{dx}\right|_{L/2} = -\left.\dfrac{dT}{dx}\right|_{L/2} \Rightarrow \left.\dfrac{dT}{dx}\right|_{L/2} = 0$
4. $\Delta S = 0$, $S_{\text{éch.}} = 0$, $S_{\text{cr}} = 0$.

**Exercice N°3–**

1. $N(\infty) = N'(\infty) = \dfrac{N_A}{2}$
2. $N(t) = \dfrac{N_A}{2}(1 + e^{-t/\tau})$ et $N'(t) = \dfrac{N_A}{2}(1 - e^{-t/\tau})$ où $\tau = \dfrac{3V}{Sv*}$
3. $N(t) + N'(t) = N_A = \text{cte}$

**Exercice N°4–**

1. $\Delta S_{AB} = -nR\,\ln 2$
2. $\Delta S_{BA} = nR\,\ln 2$
3. $\Delta S = 0$ et $\Delta S_{\text{éch}} = -\dfrac{nR}{2}$ et $S_{\text{cr}} = \dfrac{nR}{2}$

**Exercice N°5–**

1. $Zn(OH)_2 + 2\,e^- = Zn + 2\,HO^-$ où $E_2^0 = E_1^0 + 0,03\,\log K_s = -1,24$ V
2. $E = -0,94$ V
3. $2\,H_2O + Zn \leftrightharpoons H_2 + Zn(OH)_2$ a pour constante $K^0 = 10^{13,3}$ et $P_{\text{équilibre}} = 2.10^{13}$ bar

**Exercice N°6–**

1. $K^0 = 10^3$
2. $K^0 = 2,1.10^{43}$