

CORRIGÉ DS (2) (2022)

EXERCICE (1) :

Q36) tension continue aux bornes d'un condensateur $\Rightarrow v_C(0^-) = v_C(0^+) = 0V$
et $v_S(0) = +V_{sat}$.

ACI idéal $\Rightarrow i^- = 0A \Rightarrow R$ et C en série

$$\Rightarrow i(t) = C \frac{dv_C}{dt} = i_R(t) = \frac{v_S(t) - v_C(t)}{R}$$

$$\Rightarrow \left(RC \frac{dv_C}{dt} + v_C = +v_S = +V_{sat} \text{ pour le moment.} \right)$$

Q37) $\Rightarrow$ avec la condition initiale : $v_C(0) = 0V$
on obtient : $v_C(t) = +V_{sat} (1 - e^{-\frac{t}{RC}})$

à t_1 il y aura basculement, or celui-ci a lieu pour 1 tension différentielle passant par 0 pour devenir ensuite négative et v_S passant à $-V_{sat}$.

L'instant t_1 vérifie donc : $v_+(t_1) = v_-(t_1)$

Par diviseur de tension : $v_+(t_1) = \frac{R_1}{R_1 + R_2} V_{sat} =$

et donc : $V_{sat} (1 - e^{-\frac{t_1}{RC}}) = \frac{R_1}{R_1 + R_2} V_{sat}$

$$1 - e^{-\frac{t_1}{RC}} = 1 - \frac{R_2}{R_1 + R_2}$$

$$\Rightarrow e^{-\frac{t_1}{RC}} = \frac{R_2}{R_1 + R_2}$$

$$\text{soit } t_1 = RC \ln \left(\frac{R_1 + R_2}{R_2} \right)$$

Q38) Après t_1 , le condensateur se décharge sous $(-V_{sat})$ à travers la résistance R et $v_C(t)$ évoluera donc de façon monotone exponentielle de $\frac{R_1}{R_1 + R_2} V_{sat} \rightarrow -V_{sat}$
 $\Rightarrow$ décroissance.

Q39) On remarque (encore 1 fois) que le condensateur est en série avec R . La loi des tensions donne :

$$v_C + RC \frac{dv_C}{dt} = -V_{sat}$$

$$\Rightarrow v_C(t) = K e^{-\frac{t}{RC}} + K'$$

$K' = -V_{sat}$ (puisqu'il s'agit de la valeur que prendrait v_C au bout d'un temps "infini").

et en $t = t_1 \Rightarrow v_C(t_1) = \frac{R_1}{R_1 + R_2} V_{sat}$.

$$\frac{R_1}{R_1 + R_2} V_{sat} = K e^{-\frac{t_1}{RC}} - V_{sat}$$

$$\left(\frac{R_1}{R_1 + R_2} + \frac{R_1 + R_2}{R_1 + R_2} \right) V_{sat} = K \frac{R_2}{R_1 + R_2}$$

$$\Rightarrow K = \frac{2R_1 + R_2}{R_2} V_{sat}$$

$$\Rightarrow v_C(t) = \left(\frac{2R_1 + R_2}{R_2} V_{sat} \right) e^{-\frac{t}{RC}} - V_{sat} \quad (t > t_1)$$

qui donne l'instant de la seconde bascule de v_S :

$$-\frac{R_1}{R_1 + R_2} V_{sat} = v_C(t_2) = -V_{sat} + \left(\frac{2R_1 + R_2}{R_2} \right) V_{sat} e^{-\frac{t_2}{RC}}$$

$$\frac{R_2}{R_1 + R_2} V_{sat} = \frac{2R_1 + R_2}{R_2} V_{sat} e^{-\frac{t_2}{RC}}$$

$$\frac{R_2^2}{(R_1 + R_2)(2R_1 + R_2)} = e^{-\frac{t_2}{RC}}$$

$$t_2 = RC \ln \left(\frac{R_1 + R_2}{R_2} \right) + RC \ln \left(\frac{2R_1 + R_2}{R_2} \right)$$

Q41) Par symétrie des valeurs de basculement et des eqns diff dans les deux phases : $\frac{T}{2} = t_2 - t_1$
(et de $\pm V_{sat}$)

Ce qui donne: $\frac{T}{2} = RC \ln \left(\frac{2R_1 + R_2}{R_2} \right)$

soit 1 période de: $T = 2RC \ln \left(\frac{2R_1 + R_2}{R_2} \right)$ comparer cette
dém. à
celle du cours!!

Q42) $V_{sat} \approx 13,5V$ (lecture des saturations
simultanément symétriques sur F8)

Le rapport $\frac{R_2}{R_1}$ peut être obtenue par les valeurs de
bascullement: $V_{base} \approx 7V$

soit $V_{base} = \left(\frac{R_1}{R_1 + R_2} \right) V_{sat} \Rightarrow \frac{R_1}{R_1 + R_2} \approx \frac{7}{13,5}$

$1 + \frac{R_2}{R_1} \approx 1 + \frac{6,5}{7}$

$\frac{R_2}{R_1} \approx \frac{6,5}{7} \approx 1? (0,95?)$

On trouve alors: $T \approx 7,5 - (17,1) = 25 \mu s$

$RC = \frac{T/2}{\ln \left(1 + \frac{2R_1}{R_2} \right)} = \frac{12,5}{\ln \left(1 + \frac{14}{6,5} \right)} \mu s$

On nous dit que $\ln(x) \approx \ln(2,72) \approx \ln(e) = 1$

soit $x \approx 1 + \frac{14}{6,5} = \frac{20,5}{6,5} \approx 3,1 (> 3!)$

donc leur proportion d'approx est inadéquante

brief $RC \approx \frac{12,5}{\ln(e)} = 12,5 \mu s$

Q43) le slow-rate qui peut limiter les variations temporelles
de tension à moins 1V/ μs

Q44) On voit sur la F8 que v_{out} est limitée à 27V/ $3 \mu s$

$\approx 9V/\mu s \rightarrow$ c'est typique
d'un ACl TL081

CII) Oscillateur quasi-sinusoïdal

CII.1) Étude du filtre

Q45) En rassemblant les 3 di pôles en //:

$\underline{Z}_{eq2} = \frac{1}{\frac{1}{jL\omega} + \frac{1}{R} + jC\omega}$

$\Rightarrow$ diviseur de tension (sous réserve que ce quadripôle
soit "à vide" c'est à dire ne débrite aucun courant)

$\Rightarrow \underline{H}_F(j\omega) = \frac{\underline{Z}_{eq2}}{\underline{Z}_{eq2} + R_0} = \frac{1}{1 + \frac{R_0}{\underline{Z}_{eq2}}}$

$\underline{H}_F(j\omega) = \frac{1}{1 + R_0 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{jL\omega} + jC\omega \right)}$

$\underline{H}_F(j\omega) = \frac{1}{\left(1 + \frac{R_0}{R} \right) + j \left(\frac{-R_0}{L\omega} + R_0 C \omega \right)}$

$\underline{H}_F(j\omega) = \frac{\frac{R}{R + R_0}}{1 + j \frac{R R_0}{R + R_0} \left(\omega - \frac{1}{L\omega} \right)}$

$\underline{H}_F(j\omega) = \frac{\frac{R}{R + R_0}}{1 + j \frac{R R_0}{R + R_0} \sqrt{\frac{C}{L}} \left(\sqrt{L} \omega - \frac{1}{\sqrt{L} \omega} \right)}$

Par identification des constantes $\forall \omega$:

$\left[\begin{array}{l} H_0 = \frac{R}{R + R_0} \\ \omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}} \end{array} \right] \Rightarrow x = \frac{\omega}{\omega_0}$

soit $\left[\begin{array}{l} Q_F = \frac{R R_0}{R + R_0} \sqrt{\frac{C}{L}} \\ f_0 = \frac{1}{2\pi \sqrt{LC}} \end{array} \right]$

Q46) Comme $Q_F = \frac{f_0}{\Delta f} \Rightarrow \Delta f = \frac{f_0}{Q_F} = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$
 (si $\Delta f \rightarrow$ BP à -3dB)

$H_0 \approx 0,2 \quad f_0 \approx 100 \text{ kHz} \quad Q_F \approx 3.$

CH.3] Étude des oscillations.

$[F=0] \rightarrow$ fermeture de l'interrupteur.
 || et $Q=0$ dans le condensateur.

Q51] Attention le montage autour de U1 est 1 montage amplificateur non-inverseur de gain $\frac{R_1+R_2}{R_1}$
 ainsi : $\underline{v_1(t)} = \frac{R_1+R_2}{R_1} \underline{v_2(t)}$

Et en notations complexes : $\frac{\underline{v_2(t)}}{\underline{v_1(t)}} = \frac{H_0}{1+jQ_F\left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega}\right)}$

ainsi avec $\underline{v_1(t)} = \underline{v_3(t)}$:

$H_0 \underline{v_3(t)} = \frac{R_1}{R_1+R_2} \left(1+jQ_F\left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega}\right)\right) \underline{v_3(t)}$

$\left(\frac{R_2+R_1}{R_1}\right) H_0 j\omega \underline{v_3(t)} = j\omega \underline{v_3(t)} + \frac{Q_F}{\omega_0} (j\omega)^2 \underline{v_3(t)} + Q_F \omega_0 \underline{v_3(t)}.$

qui correspond à l'équation différentielle :

$\left(\frac{Q_F}{\omega_0} \frac{d^2 \underline{v_3}}{dt^2} + \left(1 - \left(\frac{R_2+R_1}{R_1}\right) H_0\right) \frac{d \underline{v_3}}{dt} + Q_F \omega_0 \underline{v_3(t)} = 0 \right.$

ou bien : $\left[\frac{d^2 \underline{v_3}}{dt^2} + \left[\left(1 - \left(\frac{R_2+R_1}{R_1}\right) H_0\right) \frac{\omega_0}{Q_F} \right] \frac{d \underline{v_3}}{dt} + \omega_0^2 \underline{v_3(t)} = 0 \right]$

$H_1 \equiv \frac{R_1+R_2}{R_1}$

Q52] Donc les oscillations peuvent avoir lieu si $(1 - H_1 H_0 < 0)$ (instabilité).

Q54] $f_1 = f_0$ si Q_F élevé ou/et $H_1 \approx \frac{1}{H_0}$.

Q55] Si H_1 est "trop grand" (?) que j'interprète comme H_1 trop supérieur à $\frac{1}{H_0}$

(et si Q_F pas trop élevé)

alors le temps caractéristique de la montée exponentielle devient court

$\Rightarrow$ montée rapide dans la zone de fonctionnement non linéaire de l'ALI U1)

Exercice (2) : Géothermie domestique

$\lambda = 0,15 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$

$\rho = 1500 \text{ kg/m}^3$

$c = 1000 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$

1.1] Bilan sur 1 tranche de section plane S placée entre z et $z+dz$ (d'énergie interne d'agitation thermique δU ou bien d'enthalpie δH (ce qui revient au même pour le solide)).

$\frac{\delta(\delta U)}{\delta t} = \phi_{th}(z) - \phi_{th}(z+dz) + 0$

capacité thermique de la tranche.

pas de production dans la tranche

par diff de x : $\frac{\delta(\int_{-cdz} T)}{\delta t} = jH_1(z) \times S - jH_1(z+dz) \times S$

avec $d\tau = \int dz$ (volume de la tranche)

alors:

$$\rho c S dz \frac{\partial T}{\partial t} = - \left[\rho c S \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_z - \rho c S \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z+dz} \right]$$

avec la loi de Fourier unidimensionnelle.

$$\rho c S dz \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda S \left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) dz$$

on obtient bien:

$$(1) \quad \rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad \text{pour } z > 0.$$

1.2) $\omega_A = 2\pi$ radians/an correspond donc à 1 phénomène sinusoïdal de période 1 an: on attribue a priori ce modèle à des variations saisonnnières (max en été et min en hiver).

$\omega_b = 2\pi$ radians/jour correspondra aux variations approximées sinusoïdales de la température sur le cycle jour/nuit.

1.3) On propose donc: $T(z,t) = T_0 + \alpha e^{-\frac{z}{\delta}} \cos(\omega t + \varphi - \frac{z}{\delta})$

On vérifie à quelle condition cette solution est compatible avec l'équation (1). On calcule les dérivées partielles:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\alpha \omega e^{-\frac{z}{\delta}} \sin(\omega t + \varphi - \frac{z}{\delta})$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{\alpha}{\delta} e^{-\frac{z}{\delta}} \cos(\omega t + \varphi - \frac{z}{\delta}) + \frac{\alpha}{\delta} e^{-\frac{z}{\delta}} \sin(\omega t + \varphi - \frac{z}{\delta})$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = +\frac{\alpha}{\delta^2} e^{-\frac{z}{\delta}} \cos(\omega t + \varphi - \frac{z}{\delta}) - \frac{\alpha}{\delta^2} e^{-\frac{z}{\delta}} \sin(\omega t + \varphi - \frac{z}{\delta}) - \frac{\alpha}{\delta^2} e^{-\frac{z}{\delta}} \sin(\omega t + \varphi - \frac{z}{\delta}) - \frac{\alpha}{\delta^2} e^{-\frac{z}{\delta}} \cos(\omega t + \varphi - \frac{z}{\delta})$$

avec les 2 termes en cos qui s'annulent:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = -\frac{\alpha}{\delta^2} e^{-\frac{z}{\delta}} \sin(\omega t + \varphi - \frac{z}{\delta})$$

l'équation (1) implique pour cette proposition de solution:

$$-\frac{\alpha}{\delta^2} = \left(\frac{\rho c}{\lambda} \right) (-\alpha \omega)$$

qui donne après simplification par $-\alpha$:

$$\delta = \sqrt{\left(\frac{\lambda}{\rho c} \right) \frac{1}{\omega}}$$

1.4) δ a déjà la dimension d'une longueur.

On peut l'interpréter soit par son influence dans la partie exponentielle (rôle sur la diminution d'amplitude de la variation de température à la profondeur z) ou encore dans la partie sinusoïdale (rôle sur le déphasage entre les variations sinusoïdales de température en surface et à la profondeur z).

En choisissant la première interprétation, on peut dire qu'en $z = \delta$ l'amplitude des variations est divisée par $e \approx 2,72$ ou encore qu'à 1 profondeur de 5δ elle est divisée par $e^5 \approx 150$! Les fluctuations de températures deviennent extrêmement faibles $\Rightarrow$ la variation de 10°C en surface ($z=0$) devient $\frac{10}{150} \approx 0,07^\circ\text{C}$!

$$1.6) \quad \delta(\omega_5) = \sqrt{\frac{2 \times 0,33 \times 10^{-6}}{7 \times 10^{-5}}} \quad \left(\frac{\lambda}{\rho c} = \frac{0,33}{1500 \times 1000} = 2,2 \times 10^{-7} \right)$$

$$\approx \sqrt{\frac{20}{21} \frac{10^{-7}}{10^{-5}}} \approx \sqrt{\frac{20}{21}} \times 10^{-1} \text{ m} \approx 0,1 \text{ m} \quad (10 \text{ cm}).$$

$$\delta(w_A) = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-4}}{3 \times 2 \cdot 10^{-7}}} = \sqrt{\frac{10}{3}} \approx 1,8 \text{ m}$$

Commentaire : les "ondes" de variations de température sont
sensibles à la profondeur + importante que les variations
quotidiennes.
Par exemple à plus de 50 cm de profondeur ($= 5\delta(w_A)$)
les ondulations quotidiennes (Jour-Nuit) ne sont plus sensibles!

$$1.7) \quad 5 = e^{z^*} \Rightarrow \ln 5 = \frac{z^*}{\delta(w_A)}$$

$$\Rightarrow z^* = 1,8 \times \ln 5 \approx 2,9 \text{ m (avec } \ln 5 \approx 1,6)$$

Un abri sous-terrain censé à + de 3 m de profondeur
dans ce sol ne ressent plus que les variations diurnes
par 5.

Re : Il serait intéressant de parler du déphasage (sur
la pulsation annuelle donc).

$$\cos(\omega t + \varphi - \frac{\pi}{2}) \rightarrow \cos(\omega t + \varphi - 5 \text{ rad}).$$

(quasi opposition de phase ($2\pi \approx 6,3 \text{ rad}$)).

② Dimensionnement d'un puits canadien

2.1) Remarque l'air pour :

- chasser l'humidité
- chasser le CO pouvant être produit par
le chauffage au gaz (réfère à l'hémoglobine
au lieu de O₂ $\Rightarrow$ toxique
et inodore).
- renouveler
la teneur de 20% de O₂ - (qui diminue
avec la respiration).

Inconvénient

$\rightarrow$ Si l'air extérieur est froid $\rightarrow$ on refroidit l'appartement.

Si le débit volumique est $D_V \equiv \frac{\delta V}{\delta t}$

la durée de renouvellement du volume $V = h \times S = 2 \times 100 = 200 \text{ m}^3$
est donc (à débit constant) : $\tau = \frac{V}{D_V} = \frac{200}{50} = 4 \text{ h}$

le puits canadien ne doit donc à se chauffer l'air avant
de l'envoyer dans le logement.

2.2) Si le puits était "infiniment" long alors l'air
passerait de T_{ext} à T_o $\rightarrow$ température du sol à sa
profondeur.

La Puissance thermique gagnée est donc définie
comme la différence entre puissance transportée par
l'air entrant à T_o et l'air entrant à T_{ext} (à m³/s).

$\Rightarrow$ 1 volume d'air δV entrant à T apporte entre t et t+dt
1 énergie d'agitation interne $\delta U = \rho c \delta V T$
(à c constante additive
pas sans signification
physique).

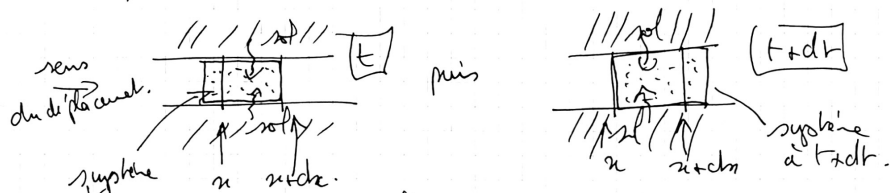
donc l'augmentation avec puits canadien infini sera
de : $\rho c \delta V (T_o - T_{ext})$ pendant dt

$$\frac{\rho c \delta V}{\delta t} (T_o - T_{ext}) = \Delta P_{th} \text{ avec puits } \infty$$

$$A.N : \Delta P_{th} \text{ avec puits } = 1,225 \times 1000 \times \frac{50}{3600} (16) \approx 270 \text{ W}$$

Commentaire : le puits n'étant pas ∞ il apportera
moins donc si on veut être
 sûr que la température du logement
ne baisse pas, il faut que l'ensemble
des fuites (air sortant + fuites) ne
monte pas à 270 W. (sans chauffage)
T_{tes} choses étant égales par ailleurs,
on peut également dire que l'on
s'consomme 270 W de chauffage.

2.3) Il s'agit bien sûr encore d'un bilan d'énergie
la différence réside dans le déplacement de l'air dans le
puits. Considérons par 2 bornes à t puis $t+dt$:



(les flèches courbes indiquent le flux latéral de chaleur)
 $\delta \Phi_L = h S (T_0 - T(x))$ reçu par ce système qui avance.

Bilan enthalpique:

$$\frac{d(SU)}{dt} = \underbrace{\rho c (S v dt) T(x)}_{\text{volume entrant}} - \underbrace{\rho c (S v dt) T(x)}_{\text{volume sortant}}$$

(Rq: en RP la tranche entre x et $x+dx$ n'a pas de mouvement de son enthalpie)

soit: $\pi R^2 \rho c v \frac{dT}{dx} dx = h 2\pi R dx (T_0 - T(x))$

ainsi: $\frac{dT}{dx} = -\frac{2hR}{\pi R^2 \rho c v} (T_0 - T(x))$

et comme $D_v = v \times \pi R^2$

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{2hR}{\rho c D_v} (T_0 - T(x))$$

donc la solution est bien: $T(x) = T_0 e^{-Kx}$ avec $K = \frac{2hR}{\rho c D_v}$
($T_i = T(x=0)$)

2.4) $T_{\text{finale}} = 0,96 T_0$ (il faut avoir plutôt par la
de l'écart de température
entre l'entrée et la sortie
telle que:
 $T_{\text{fin}} - T_{\text{ext}} = 0,96 (T_0 - T_{\text{ext}})$
(ce qui n'est pas la même chose!).

donc $\theta_{\text{finale}} = -0,04 T_0$.

soit $-0,04 T_0 = (T_{\text{ext}} - T_0) e^{-KL}$
avec L la longueur suffisante.

$$KL = \ln \left(\frac{T_{\text{ext}} - T_0}{-0,04 T_0} \right)$$

$$L = \frac{1}{K} \ln \left(\frac{T_0 - T_{\text{ext}}}{0,04 T_0} \right)$$

AN: $L = \frac{1}{0,1r} \ln \left(\frac{1}{0,04 \times 12} \right)$

$$L = \frac{1}{0,1r} \ln \left(\frac{4}{0,48} \right)$$

$$L = \frac{1}{0,1r} \ln \left(\frac{1}{0,03} \right) = \frac{3,1r}{0,1r} \approx 25m$$

2.5) $D_v \nearrow K \searrow L \nearrow$ plus on veut D_v de renouvellement
important plus il faudra
1 puits long pour
s'échauffer.

mais on oublie que h n'est pas constant ici!

$$h = 1,18 \frac{D_v^{0,8}}{R^{1,8}}$$

donc: $K = \frac{2hR \times 1,18 \frac{D_v^{0,8}}{R^{1,8}}}{\rho c D_v} = \frac{2,36 \times 1,18}{\rho c D_v^{0,2} R^{0,8}}$

Ainsi nous observons qualitativement $\downarrow$ de L mais bien moindre que si h était constant.
Les échanges latéraux augmentent avec le D_V mais il y a plus d'air à réchauffer par seconde et c'est donc ce deuxième "processus physique" qui l'emporte.

2.6) $R \nearrow K \downarrow L \nearrow$

La surface d'échange augmente en R^1 mais h diminue en $R^{-1/8}$ (à D_V fixe) et donc le flux latéral diminue en $R^{-0,8}$.

Une diminution de R diminuerait la longueur des puits mais on ne la diminuera pas trop à cause des pertes de charges qui augmentent. (Nb de courbes limitées thermiques et fluides).

EXERCICE (3) :

La transformation (détente de vapeur d'eau) est modélisée

⊛ adiabatique : "transfert thermique négligeable par le temps d'état quantitatif"

+

⊛ réversible : ("perturbations négligeables" (ce qui ne suffit pas))

D'après le second principe de la thermodynamique :

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{source}}} + \delta S_{\text{produit}}$$

$$\begin{aligned} \text{adiabatique} &\Rightarrow \delta Q = 0 \\ \text{réversible} &\Rightarrow \delta S_{\text{produit}} = 0 \end{aligned} \Rightarrow dS = 0 \Rightarrow \text{transformation isentropique}$$

travaillons alors sur 1 kg de vapeur : $S_F = S_I$.

or $S_I = S_V(T_1)$ car on remarque que I est sur la courbe de rosée à (T_1) (vapeur "juste saturant").

$$\text{donc } S_F = S_V(T_1)$$

Appliquons alors le théorème des moments (ou revenons à son origine). L'entropie est 1 grandeur extensive et notre système di phase est la réunion de la phase liquide et de la phase vapeur donc :

$$S_F = (1 - x_{V2}) S_L(T_2) + x_{V2} S_V(T_2)$$

on en déduit :

$$S_V(T_1) = (1 - x_{V2}) S_L(T_2) + x_{V2} S_V(T_2)$$

$$\text{soit } x_{V2} = \frac{S_V(T_1) - S_L(T_2)}{S_V(T_2) - S_L(T_2)}$$

$$\underline{A.N.} : x_{V2} = \frac{6,35 - 1,30}{7,36 - 1,30} \approx \underline{83\%}$$

2°) Rq : les "renseignements" sur les chaleurs latentes de vaporisation sont en fait également dans le tableau.

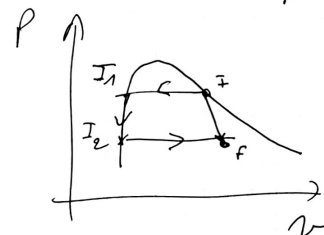
$$L(T_1) \equiv h_V(T_1) - h_L(T_1) = 2801 - 99 = 1892 \text{ kJ/kg}$$

$$L(T_2) \equiv h_V(T_2) - h_L(T_2) = 2676 - 418 = 2258 \text{ kJ/kg}$$

(on vérifie ainsi la cohérence des valeurs données).

L'idée est d'exprimer la variation de la fonction d'état entropie sur 1 autre "chemin" thermodynamique ayant même état initial et même état final soit :

$$0 = S_F - S_I = (S_F - S_{I2}) + (S_{I2} - S_{I1}) + (S_{I1} - S_I)$$



$$\text{or } S_{I2} - S_{I1} = c \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

(donc dans l'énoncé !
provenant de
 $ds = -c \frac{dT}{T}$ pour 1
corps pur condensé
incompressible et
incompressible)

$$\text{ensemble: } s_{I_1} - s_I = - (s_I - s_{I_1}) = - \left(\frac{h_I - h_{I_1}}{T_1} \right)$$

qui donc :

$$\Delta I_1 - \Delta I = - \frac{L_V(T_1)}{T_1}$$

et de I_2 à F, on a l'évaporation de x_{r2} kg de liquide d'or.

$$s_F - s_{I_2} = + x_{V_2} \frac{L_V(T_2)}{T_2}$$

qui donne au final :

$$0 = n_{v_2} \frac{L_v(T_2)}{T_2} + c \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - \frac{L_v(T_1)}{T_1}$$

$$\text{mit: } \alpha_{V_2} = \frac{-c \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + \frac{L_v(T_1)}{T_1}}{\frac{L_v(T_2)}{T_2}}$$

$$x_{v_2} = \frac{-4,18 \times 10^4 \left(\frac{373}{485} \right)^{12} + \frac{1892}{485}}{\frac{2258}{373}}$$

A.N : $\eta_{v2} \approx \frac{1,098 + 3,901}{6,056} \approx 83\%$ (cohérent)

Exercice (4) : Des ions sulfite en solution ?

A) les courbes du diagramme de distributions donnent à chaque pH le % des différentes espèces acides-bases susceptibles d'être présentes à partir des réactions avec l'eau.

(Il s'agit en fait de la version quantitative d'un diagramme de prédominance).

1°) plus le pH de la solution est faible, plus la forme acide est prédominante en solution aqueuse et inversement plus le pH est élevé plus cela favorise la présence de la forme la + basique -

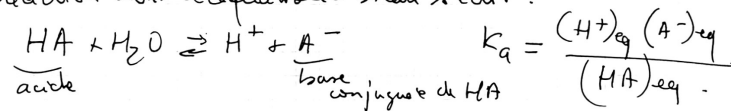
Ainsi pour les 3 formes susceptibles d'être produits en solution aqueuse : $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$; $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$; $\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$

la première courbe démontre ^{perte d' H^+} quasiment de 100% à $pH = 0$
et le % de H_2SO_3 , la seconde en amplitude ^{perte d' H^+}
proche de 100% vers $pH \approx 6$ ou 5

Concane le % de HSO_3^-

et enfin la dernière (approchant les 100%) entre $\text{pH}=9$ et $\text{pH}=14$ concerne le % de SO_3^{2-} .

20) Comme 1 constante d'acidité (K_a) concerne la réaction dont l'équation-bilan s'écrit :



$$\text{Hil: } pK_a = pH - \log_{10} \frac{(\text{Base})}{(\text{Acid})}$$

ou bien:
$$pH = pK_a + \log_{10} \frac{(\text{Base})}{(\text{Acide})}$$

donc ici lorsque: $(\text{H}_2\text{SO}_3)_{\text{eq}} = (\text{HSO}_3^-)_{\text{eq}}$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_{a_2}$$

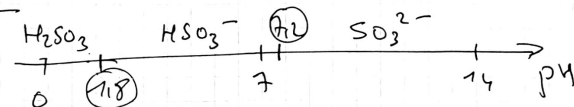
ce qui intervient à $\text{pH} \approx 1,8$ ($\frac{50\% \text{H}_2\text{SO}_3}{50\% \text{HSO}_3^-}$)

da m: $(\text{HSO}_3^-)_g = (\text{SO}_3^{2-})_g$

pour $pH = pK_{a2} \approx 7,2$ (50% de H_2SO_3 , 50% de SO_3^{2-})

Atmi: $pK_{a1} \approx \underline{1,8}$ et $pK_{a2} \approx \underline{7,2}$

3°) Construite? tout a été écrit déjà!



⚠ à ne pas confondre la notion "prédominante" et "majoritaire" (étrangeté) en chimie :

A^- est majoritaire sur HA si $[A^-] \geq 10[HA]$
 et est minoritaire devant HA si $[A^-] \leq \frac{[HA]}{10}$

alors que :

A^- est prédominante sur HA si $[A^-] > [HA]$
 HA est prédominante sur HA si $[HA] > [A^-]$.

donc ici il n'était pas exact de s'intéresser aux limites $pK_{a1} \pm 1$ et $pK_{a2} \pm 1$ correspondant à la notion de majorité.

4°) $pH = 2,5$

$$\text{et } C_0 = 2 \cdot 10^{-3} = [H_2SO_3]_{eq} + [HSO_3^-]_{eq} + [SO_3^{2-}]_{eq}$$

à ce pH, HSO_3^- est prédominant presque majoritaire devant H_2SO_3 mais minoritaire SO_3^{2-} est ultramajoritaire devant les 2 autres formes en solution.

$$\text{Ainsi : } C_0 \approx [H_2SO_3]_{eq} + [HSO_3^-]_{eq}$$

$$1 \approx \% H_2SO_3_{eq} + \% HSO_3^-_{eq}$$

$$\text{or } K_{a1} = 10^{-1,8} = \frac{10^{-2,5} [HSO_3^-]_{eq}}{[H_2SO_3]_{eq}}$$

$$\Rightarrow \frac{\% HSO_3^-_{eq}}{\% H_2SO_3_{eq}} = \frac{10^{-1,8}}{10^{-2,5}} = 10^{0,7} = 5$$

$$\text{ainsi : } 5 \times \% H_2SO_3 + \% H_2SO_3 = 1$$

$$\Rightarrow \% H_2SO_3 \approx 0,17 = 17\%$$

$$\text{et } \% HSO_3^- \approx 83\%$$

$$\text{soit : } [H_2SO_3]_{eq} \approx 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \quad [HSO_3^-] \approx 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

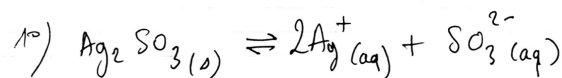
On pouvait (de fait) obtenir les % par lecture
 $pH = 2,5$: $\begin{cases} \% H_2SO_3 \approx 15\% \\ \% HSO_3^- \approx 85\% \end{cases}$

Pour obtenir la concentration de l'espèce SO_3^{2-} ultraminoritaire à $pH = 2,5$ on utilise le K_{a2} .

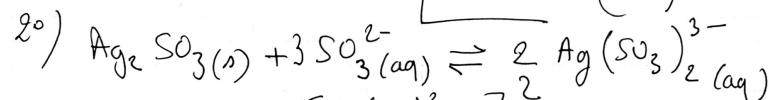
$$10^{-7,2} = \frac{10^{-2,5} \times [SO_3^{2-}]_{eq}}{[HSO_3^-]_{eq}}$$

$$\Rightarrow [SO_3^{2-}]_{eq} \approx 10^{-4,7} [HSO_3^-]_{eq} \\ \approx 1,7 \cdot 10^{-3} \times 10^{-4,7} \\ \approx 3,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$$

PARTIE (B) : Solubilité de nos sulfites en présence de $Ag^+(aq)$



$$\text{de constante d'équilibre : } K_s = \frac{[Ag^+]_{eq}^2 [SO_3^{2-}]_{eq}}{(C^0)^3} = 10^{-12,8}$$



$$K' = \frac{[Ag(SO_3)_2^{3-}]_{eq}}{[SO_3^{2-}(aq)]^3} \times C^0 = 10^{3,1}$$

3°) pour les très faibles concentrations ($\log [SO_3^{2-}] < -12$)

il reste constante malgré l'ajout de SO_3^{2-} ce qui signifie que la quantité d'argent dans le solide éventuel $Ag_2SO_3(s)$ ne varie pas non plus (somme des 3 formes = Cte) (à l'effet de dilution près!).

donc soit le précipité n'est pas présent, soit sa quantité ne varie pas. Comme l'énoncé précise que l'ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ n'apparaît qu'en présence d'un excès de SO_3^{2-} (c-à-d relatif à la précipitation), on conclut que tout Ag reste en fait sous forme $\text{Ag}^+(\text{aq})$ malgré l'augmentation (en faible quantité) de $\text{SO}_3^{2-} \Rightarrow s = \frac{1}{2} [\text{Ag}^+] = \frac{1}{2} 10^{-1} = 5 \cdot 10^{-2}$

$$\text{ou } \log(5 \cdot 10^{-2}) = -1,3$$

qui correspond peu ou prou à la valeur lue.

La diminution de la solubilité commence à $\log[\text{SO}_3^{2-}] \approx -11,4$ jusqu'à $-4,4$ environ. Cette fois le précipité a commencé à se faire (sans que $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ n'existe vraiment encore en quantité non négligeable), ce qui explique la diminution de la solubilité par la diminution de $[\text{Ag}^+]$ lorsque Ag_2SO_3 se forme.

Ensuite la solubilité recrompt car le précipité commence à être consommé pour fabriquer l'ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ jusqu'à $\log[\text{SO}_3^{2-}] = -1,8$ où la solubilité ne change plus. Il n'y a alors plus de solide et la grande majorité des ions argent sont cette fois sous la forme $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$.

4°) Si on nous dit qu'un précipité blanc se forme !
On confirme en calculant : $\left(\frac{10^{-7}}{10^{-2}}\right) \times (0,1)^2 = 10^{-7} \gg \frac{10^{-13,8}}{K_s}$
 $\downarrow$ $[\text{Ag}^+]_{\text{initiale}}$ K_s

donc la grande majorité des ions sulfite ajoutés a été précipitée

$$\Rightarrow [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \approx 9,1 \text{ mol/l.}$$

$$[\text{SO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{10^{-13,8}}{10^{-2}} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$$

La quantité de précipité formé est donc la même que la quantité de SO_3^{2-} consommée (stoechiométrie de réaction de précipitation). soit 10^{-7} mol ($10^{-7} - 10^{-12} \approx 10^{-7}$)

$$5°) \text{ On utilise le } K' = \frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}(\text{aq})]^2}{[\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})]^3} \times C^0 = 10^{3,4}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}(\text{aq})]^2_{\text{eq}} &= \sqrt{10^{3,4} \times (10^{-11,8})^3} \\ &= \sqrt{10^{3,4} \times 10^{-35,4}} \\ &= \sqrt{10^{-31,8}} \\ &\approx 10^{-16} \text{ mol/l} \ll [\text{SO}_3^{2-}] \end{aligned}$$

Quantité correspondante négligeable

$\Rightarrow$ On pouvait donc bien ignorer la recombinaison (quantitativement).

! En chimie, il n'existe qu'une solution (quantités à l'éq final à partir des quantités initiales)
donc lorsque l'on trouve des valeurs cohérentes avec les hypothèses : c'est la bonne solution !

autrement dit

(de mauvaises hypothèses entraînent nécessairement des incohérences!)

