Khôlles MPSI3 – semaine 8

Sujet 1 – corrigé

On étudie en phase gazeuse l'équilibre de dimérisation de $FeCl_3$, de constante d'équilibre $K°(T)$ à une température T donnée et d'équation-bilan

$$2\,FeCl_{3(g)} = Fe_2Cl_{6(g)}$$

La réaction se déroule sous une pression totale constante $p_{tot} = 2p° = 2$ bars. À la température $T_1 = 750$ K, la constante d'équilibre vaut $K°(T_1) = 20{,}8$. Le système est maintenu à la température $T_1 = 750$ K. Initialement le système contient n_0 moles de $FeCl_3$ et de Fe_2Cl_6. Soit n_{tot} la quantité totale de matière d'espèces dans le système.

1) Exprimer la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants à l'équilibre et de $p°$.

Réponse

On peut dresser le tableau d'avancement initial dans cette situation :

Équation		$2FeCl_{3(g)}$	$=$ $Fe_2Cl_{6(g)}$	$n_{tot,gaz}$
Initial	$\xi = 0$	n_0	n_0	$2n_0$

Par la loi d'action des masses et les activités de constituants gazeux :

$$\boxed{K° = \frac{p_{Fe_2Cl_6}\,p°}{{p_{FeCl_3}}^2}}$$

◇

2) Exprimer le quotient de réaction Q_r en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale p_{tot} et de $p°$. Calculer la valeur initial $Q_{r,0}$ du quotient de réaction.

Réponse

Pour passer des pressions partielles aux quantités de matière, on utilise la loi de Dalton :

Rappel : loi de Dalton

Soit un mélange de gaz parfaits de pression P. Les pressions partielles P_i de chaque constituant X_i s'exprime

$$\boxed{P_i = x_i P}$$

avec x_i la fraction molaire du constituant :

$$\boxed{x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}}$$

On écrit donc

$$p_{Fe_2Cl_6} = \frac{n_{Fe_2Cl_6}}{n_{tot}} \times p_{tot} \qquad p_{FeCl_3} = \frac{n_{FeCl_3}}{n_{tot}} \times p_{tot}$$

Pour simplifier l'écriture, on peut séparer les termes de pression totale des termes de matière en comptant combien vont arriver « en haut » et combien « en bas » : 1 en haut contre 2 en bas, on se retrouvera avec p_{tot} au dénominateur, ce qui est logique par homogénéité vis-à-vis de $p°$ qui reste au numérateur. Comme n_{tot} apparaît le même nombre de fois que p_{tot} mais avec une puissance -1, on sait aussi qu'il doit se retrouver au numérateur, là aussi logiquement pour avoir l'homogénéité vis-à-vis de la quantité de matière. Ainsi,

$$\boxed{Q_r = \frac{n_{\mathrm{Fe_2Cl_6}}/\cancel{n_{\mathrm{tot}}} \times \cancel{p_{\mathrm{tot}}}}{{n_{\mathrm{FeCl_3}}}^2/n_{\mathrm{tot}}^{\cancel{2}} \times p_{\mathrm{tot}}^{\cancel{2}}} p^\circ = \frac{n_{\mathrm{Fe_2Cl_6}} n_{\mathrm{tot}}}{{n_{\mathrm{FeCl_3}}}^2} \frac{p^\circ}{p_{\mathrm{tot}}}}$$

Avec $p_{\mathrm{tot}} = 2p^\circ$ et $n_{\mathrm{Fe_2Cl_6}} = n_0 = n_{\mathrm{FeCl_3}}$, on a $n_{\mathrm{tot}} = 2n_0$ (cf. tableau d'avancement), d'où

$$Q_{r,0} = \frac{n_0 \times 2n_0}{{n_0}^2} \frac{1}{2} \Leftrightarrow \underline{Q_{r,0} = 1}$$

◇

3) Le système est-il initialement à l'équilibre thermodynamique ? Justifier la réponse. Si le système n'est pas à l'équilibre, dans quel sens se produira l'évolution ?

Réponse

Le système serait à l'équilibre si $Q_{r,0} = K^\circ$; or, ici $Q_{r,0} \neq K^\circ$, donc l'équilibre n'est pas atteint. De plus, $Q_{r,0} < K^\circ$ donc le système évoluera dans le sens direct.

◇

On considère désormais une enceinte indéformable, de température constante $T_1 = 750\,\mathrm{K}$, initialement vide. On y introduit une quantité n de $FeCl_3$ gazeux et on laisse le système évoluer de telle sorte que la pression soit maintenu constante et égale à $p = 2p^\circ = 2\,\mathrm{bars}$. On désigne par ξ l'avancement de la réaction.

4) Calculer à l'équilibre la valeur du rapport $z = \xi/n$.

Réponse

On dresse le tableau d'avancement pour effectuer un bilan de matière dans cette nouvelle situation :

Équation		$2FeCl_{3(g)}$	$= \quad Fe_2Cl_{6(g)}$	$n_{\mathrm{tot,gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	n	0	n
Final	$\xi = \xi_f$	$n - 2\xi$	ξ	$n - \xi$

On reprend l'expression du quotient réactionnel initial en remplaçant les quantités de matière par leur expression selon ξ pour déterminer l'avancement à l'équilibre, décrit par K° :

$$K^\circ = \frac{\xi(n-\xi)}{(n-2\xi)^2} \underbrace{\frac{p^\circ}{p_{\mathrm{tot}}}}_{=\frac{1}{2}} \Leftrightarrow K^\circ = \underbrace{\frac{\cancel{n^2}}{\cancel{n^2}}}_{=1} \frac{\xi/n(1-\xi/n)}{(1-2\xi/n)^2} \frac{1}{2}$$

Pour simplifier les calculs, posons $z = \frac{\xi}{n}$. L'équation précédente devient :

$$\begin{aligned} K^\circ &= \frac{1}{2} \frac{z(1-z)}{(1-2z)^2} \\ \Leftrightarrow 2K^\circ(1-2z)^2 &= z(1-z) \\ \Leftrightarrow 2K^\circ(1-4z+4z^2) &= z - z^2 \\ \Leftrightarrow & \boxed{z^2(8K^\circ+1) - z(8K^\circ+1) + 2K^\circ = 0} \end{aligned}$$

On trouve un polynôme du second degré. Soit Δ son discriminant :

$$\begin{aligned} \Delta &= (8K^\circ+1)^{2+} - 4\,(8K^\circ+1) \times 2K^\circ \\ \Leftrightarrow \Delta &= (8K^\circ+1)\,(\cancel{8K^\circ} + 1 - \cancel{8K^\circ}) \\ \Leftrightarrow & \boxed{\Delta = 8K^\circ + 1} \quad \text{avec} \quad \left\{ K^\circ = 20{,}8 \right. \\ \text{A.N. : } \quad & \underline{\Delta = 167{,}4} \end{aligned}$$

Les racines sont $\left\{ \begin{array}{lll} z_1 & = & 0{,}54 \\ z_2 & = & 0{,}46 \end{array} \right.$.

Étant donné qu'on part de $\xi = 0$ et que ξ augmente, la valeur que prendrait z_{eq} serait $z_{\text{eq}} = 0{,}46$. On doit cependant vérifier que cette valeur est bien possible, en déterminant z_{max} : pour cela, on résout $n - 2\xi = 0$, ce qui donne $z_{\text{max}} = 0{,}5$. On a bien $z_{\text{eq}} < z_{\text{max}}$, donc **l'équilibre est atteint** et on a $\underline{\xi/n = 0{,}46}$.

Sujet 2 – corrigé

I Utilisation du quotient de réaction

Un récipient de volume $V_0 = 2{,}00 \cdot \mathrm{l}$ contient initialement $0{,}500 \cdot \mathrm{mol}$ de $COBr_2$, qui se décompose à une température de $T_0 = 300 \cdot \mathrm{K}$ selon la réaction :

$$\mathrm{COBr_2(g)} = \mathrm{CO\,(g)} + \mathrm{Br_2\,(g)}.$$

Tous les gaz sont supposés parfaits. La réaction se fait à température et à volume constants.

1) Déterminer la pression initiale du système en Pa, puis en bar.

Réponse

D'après la loi des gaz parfaits :

$$\boxed{P_{\mathrm{init}} = \frac{n_{\mathrm{init}} R T_0}{V_0} = 6{,}24.10^5 \cdot \mathrm{Pa} = 6{,}24 \cdot \mathrm{bar}}$$

◇

2) Déterminer le quotient de réaction initial de ce système chimique. En déduire le sens d'évolution de ce système.

Réponse

Comme il n'y a aucun produit, le quotient réactionnel initial est nul. D'après la loi d'action de masse, la réaction va donc s'effectuer dans le **sens direct**.

◇

3) Exprimer la pression totale du système à l'équilibre en fonction de l'avancement à l'équilibre x, T_0 et V_0.

Réponse

Espèce	$COBr_2$	CO	Br_2
État initial (mol)	0,5	0	0
État final (mol)	$0{,}5 - x$	x	x

D'après la loi de Dalton et la loi des gaz parfaits :

$$P_{\mathrm{tot}} = \frac{(0{,}5 - x + x + x)\, R T_0}{V_0} = P_{\mathrm{init}} + \frac{x R T_0}{V_0}.$$

◇

4) Quelle est la composition du système à l'équilibre, sachant que la constante d'équilibre de la réaction précédemment citée vaut $K^\circ = 5$ à $300 \cdot \mathrm{K}$?

Réponse

D'après la loi d'action de masse : $Q_{\mathrm{r,eq}} = K^\circ$. On a alors :

$$K^\circ = \frac{x^2}{0{,}5 - x} \times \frac{R T_0}{P^\circ V_0}$$

On pose pour alléger les notations :

$$\alpha = \frac{RT_0}{P^\circ V_0}.$$

On trouve alors une équation de degré 2 :

$$\alpha x^2 + K^\circ x - 0{,}5K^\circ = 0.$$

Le discriminant est :

$$\Delta = (K^\circ)^2 + 4 \times \alpha \times 0{,}5K^\circ = 150.$$

Les solutions sont :

$$x = \frac{-5 \pm \sqrt{\Delta}}{2\alpha}.$$

En ne gardant que la solution positive :

$$\boxed{x = 0{,}29{\cdot}\mathrm{mol}}.$$

La compistion finale du système est donc :

Espèce	$COBr_2$	CO	Br_2
État final (mol)	0,31	0,29	0,29

5) Calculer le pourcentage de $COBr_2(g)$ décomposé à cette température. Conclure.

Réponse

La fraction est :

$$\boxed{\frac{31}{50} = 62\%}.$$

6) L'équilibre précédent étant réalisé, on ajoute 2,00·mol de monoxyde de carbone CO, sans modifier la température ni le volume du système. Calculer le quotient de réaction Qr_i' juste après l'introduction du monoxyde de carbone et conclure quant à l'évolution ultérieure du système.

Réponse

Le quotient de réaction initial est :

$$Q_{r,int} = \frac{2{,}29 \times 0{,}29 \times \alpha}{0{,}21} = 39{,}4.$$

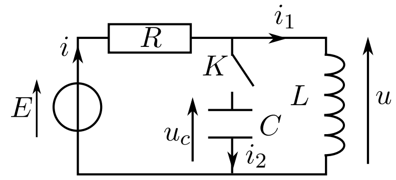
Puisque $Q_{r,int} > K^\circ$, alors d'après la loi d'action de masse, la réaction va s'effectuer dans le sens indirecte.

Khôlles MPSI3 – semaine 8

Sujet 3 – corrigé

I Régime transitoire

On considère le circuit ci-contre constitué d'une source idéale de tension continue de force électromotrice E, d'un condensateur de capacité C, d'une bobine d'inductance L, d'une résistance R et d'un interrupteur K. On suppose que l'interrupteur K est ouvert depuis longtemps quand on le ferme à l'instant $t = 0$. On suppose que le condensateur est initialement chargé à la tension $u_c = E$.

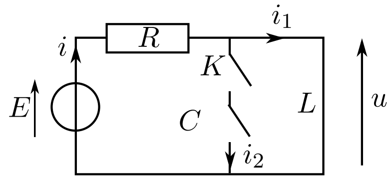


1) Faire le circuit équivalent à l'instant $t = 0^-$. Exprimer $i_1(0^-)$ en fonction de E et R.

Réponse

En régime permanent, le condensateur se comporte comme un interrupteur ouvert et la bobine comme un fil. On a alors $i_2(0^-) = 0$, donc $i(0^-) = i_1(0^-)$.

On applique la loi d'Ohm : $\boxed{i_1(0^-) = E/R}$



◇

2) Exprimer $i_1(0^+)$ et $u(0^+)$ en fonction de E et R.

Réponse

Le courant circulant à travers une bobine est continu, donc $\boxed{i_1(0^+) = i_1(0^-) = E/R}$.

La tension aux bornes du condensateur est continue. Or la tension $u(0^+)$ correspond à la tension aux bornes du condensateur.

D'après les conditions initiales, le condensateur est initialement chargé à la tension E, donc $\boxed{u(0^+) = u_c(0^-) = E}$

◇

3) Faire le circuit équivalent quand le régime permanent est atteint pour $t \to +\infty$. En déduire les expressions de $i(+\infty)$ et $i_1(+\infty)$.

Réponse

Le circuit équivalent est le même qu'à la première question, donc $i(+\infty) = i_1(+\infty) = E/R$

◇

4) Montrer que l'équation différentielle vérifiée par $i_1(t)$ pour $t \geq 0$ peut se mettre sous la forme :

$$\frac{d^2 i_1(t)}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q}\frac{di_1(t)}{dt} + \omega_0^2 i_1(t) = \omega_0^2 A$$

Exprimer ω_0, Q et A en fonction de E, R, L et C.

Réponse

D'après les relations courant/tension des dipôles :

$$i_2 = C\frac{du}{dt} \quad ; \quad u = L\frac{di_1}{dt} \quad ; \quad E - u = Ri$$

D'après la loi des nœuds : $i = i_1 + i_2$

$$\frac{E}{R} - \frac{L}{R}\frac{di_1}{dt} = i_1 + LC\frac{d^2 i_1}{dt^2} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d^2 i_1}{dt^2} + \frac{1}{RC}\frac{di_1}{dt} + \frac{1}{LC}i_1 = \frac{1}{LC}\cdot\frac{E}{R}$$

$$\boxed{\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}} \qquad Q = R\sqrt{\frac{C}{L}} \qquad A = \frac{E}{R}}$$

5) On suppose que le régime transitoire est de type pseudo-périodique. Donner alors l'inégalité vérifiée par R. On fera intervenir une résistance critique R_c que l'on exprimera en fonction de L et C.

Réponse

La nature du régime transitoire est donnée par le signe du discriminent de l'équation caractéristique associée à l'équation différentielle précédente :

$$r^2 + \frac{1}{RC}r + \frac{1}{LC} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta = \frac{1}{(RC)^2} - \frac{4}{LC} < 0$$

Il faut que $\Delta < 0$ pour avoir un régime transitoire pseudo-périodique. On en déduit l'inégalité vérifiée par R : $\boxed{R > R_c \quad R_c = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{L}{C}}}$

6) Exprimer la pseudo-pulsation ω en fonction de ω_0 et Q.

Réponse

Par définition $\Delta = -4\omega^2$.

$$\Delta = \frac{\omega_0^2}{Q^2} - 4\omega_0^2 = -4\omega_0^2\left(1 - \frac{1}{4Q^2}\right) \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{\omega = \omega_0\sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}}}$$

7) Donner l'expression de $i_1(t)$ pour $t \geq 0$ en fonction de E, R, L, C, ω et t.

Réponse

En régime pseudo-périodique, la solution de l'équation différentielle est de la forme $i_1(t) = e^{-t/(2RC)}\left(B\cos(\omega t) + D\sin\right.$
$\frac{E}{R}$, avec E/R la solution particulière.

On utilise les conditions initiales pour déterminer les constantes B et D :

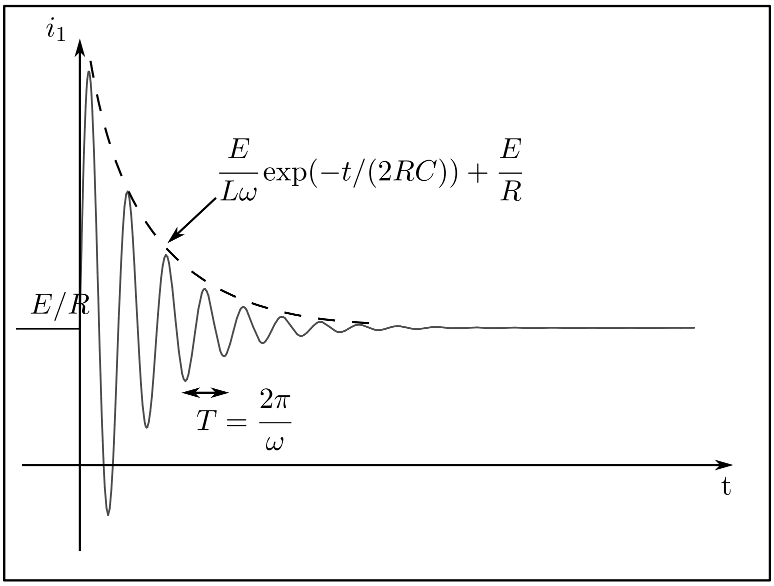
$$i_1(0) = \frac{E}{R} = B + \frac{E}{R} \quad \Leftrightarrow \quad B = 0$$

$$\frac{di_1}{dt}(0) = \frac{u(0)}{L} = \frac{E}{L} = D\omega \quad \Leftrightarrow \quad D = \frac{E}{L\omega}$$

$$\boxed{i_1(t) = \frac{E}{L\omega}e^{-t/(2RC)}\sin(\omega t) + \frac{E}{R}}$$

8) Tracer l'évolution de i_1 en fonction du temps.

Réponse



◇

9) Exprimer la variation d'énergie emmagasinée $\mathcal{E}_L$ par la bobine entre l'instant initial $t = 0$ et le régime permanent correspondant à $t \to +\infty$. Commenter ce résultat.

Réponse

$\Delta\mathcal{E}_L = \mathcal{E}_L(+\infty) - \mathcal{E}_L(0) = \frac{1}{2}L(i_1^2(+\infty) - i_1^2(0)) = 0$

Au cours du temps, la bobine passe d'un caractère récepteur à un caractère générateur. L'énergie totale emmagasinée est alors nulle.

◇

10) Exprimer la variation d'énergie emmagasinée $\mathcal{E}_C$ par le condensateur entre l'instant initial $t = 0$ et le régime permanent correspondant à $t \to +\infty$. Commenter ce résultat.

Réponse

$$\Delta\mathcal{E}_C = \mathcal{E}_C(+\infty) - \mathcal{E}_C(0) = \frac{1}{2}C(u^2(+\infty) - u^2(0)) = -\frac{1}{2}CE^2$$

Au global, le condensateur fournit de l'énergie. Il restitue son énergie initiale au cours du temps.

◇

11) Exprimer la puissance reçue $\mathcal{P}_R$ par la résistance R en régime permanent.

Réponse

$\mathcal{P}_R = Ri^2(+\infty) = \frac{E^2}{R}$

◇