DS3 : Régimes transitoires, chimie

- Durée : 3h.
- La calculatrice est autorisée.
- Chaque réponse doit être justifiée.
- Même lorsque ça n'est pas précisé, toute application numérique doit être précédée d'une expression littérale en fonction des données de l'énoncé.

Exercice 1 : Détermination en ion salicylate d'une crème contre l'acné

L'ion salicylate (abrégé Sal^-) et l'acide salicylique (abrégé SalH) sont des espèces chimiques que l'on retrouve dans les médicaments utilisés pour traiter l'acné en raison de leurs effets purifiants et exfoliants.

Dans l'expérience qui suit, on souhaite déterminer la quantité d'ion salicylate dans une crème commerciale contre l'acné. La teneur en masse en ion salicylate indiquée sur le flacon commercial est de 1 % sans autre indication de précision.

On donne la masse molaire de l'ion salicylate : $M(\mathrm{Sal}^-) = 137{,}1\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$ ainsi que la masse volumique de la crème $\rho_{\text{crème}} = 860\,\mathrm{kg\,m^{-3}}$

L'ion salicylate absorbe dans le domaine des ultraviolets et ne peut donc pas être détecté par un spectrophotomètre fonctionnant dans le visible. Lorsqu'il est mis à réagir avec des ions Fe^{3+}, il se forme un complexe fer-salicylate de couleur pourpre, que l'on notera $Comp^+$. L'équation de cette réaction, dont toutes les espèces sont des solutés, est :

$$\mathrm{Sal^-(aq) + Fe^{3+}(aq) = Comp^+(aq) + H^+(aq)} \tag{1}$$

On note K° la constante d'équilibre de la réaction (1). Dans la littérature on trouve les valeurs des constantes d'équilibre des réactions suivantes :

$$\begin{aligned} \mathrm{Fe^{3+}(aq) + Sal^{2-}(aq) = Comp^+(aq)} &\quad \text{de constante d'équilibre} \quad K_1^\circ = 10^{16,5} \\ \mathrm{Sal^-(aq) = Sal^{2-}(aq) + H^+(aq)} &\quad \text{de constante d'équilibre} \quad K_2^\circ \end{aligned} \tag{2}$$

1. Déterminer l'expression de la valeur de la constante K° à partir de celles des constantes K_1° et K_2°.
2. On trouve $K^\circ = 10^{2,9}$, en déduire la valeur de K_2°, constante également appelée constante d'acidité du couple Sal^-/Sal^{2-}.

On réalise le protocole suivant : dans des tubes à essais, numérotés de 1 à 5 , on mélange :

- un volume $V_1 = 0{,}100\,\mathrm{m\ell}$, apporté avec une seringue, d'une solution de salicylate de sodium NaSal , de concentration C_1, variable selon le tube. La solution de NaSal se dissout dans l'eau et apporte les composés Na^+ et Sal^-. ;
- un volume $V_2 = 10\,\mathrm{m\ell}$ d'une solution de nitrate ferrique $Fe(NO_3)_3$ de concentration $C_2 = 1{,}00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\,\ell^{-1}}$ et contenant un tampon de pH = 3,0. La solution de nitrate ferrique apporte les composés Fe^{3+} et ${NO_3}^-$.

On rappelle qu'une solution tampon est une solution contenant un couple acido-basique permettant de réguler le pH. On admettra ainsi que la concentration en ions H^+ est en permanence maintenue constante et égale à $1{,}0\times10^{-3}\,\mathrm{mol\,\ell^{-1}}$ dans toutes les solutions de ce problème.

3. Dans le tube à essais 1 , la concentration C_1 vaut $C_{1,1} = 10{,}0\,\mathrm{mmol\,\ell^{-1}}$. En déduire la concentration apportée des solutés suivants après le mélange des deux solutions (et avant que la réaction (1) n'ait lieu) : Sal^-, Na^+, Fe^{3+} et ${NO_3}^-$.
4. Établir un tableau d'avancement en concentration pour la réaction (1) en notant x l'avancement volumique à l'état final. (On rappelle que la concentration en H^+ est maintenue constante au cours de la réaction.
5. Sans faire aucune hypothèse simplificatrice, établir l'équation à résoudre pour trouver la valeur de x dans l'état final qu'on suppose être un état d'équilibre. (on ne demande pas de résoudre l'équation)

Bien que l'équation précédente soit soluble analytiquement, il est judicieux de la simplifier en se basant sur les hypothèses suivantes :

- la concentration en ions Fe^{3+} est quasiment la même dans l'état final que dans l'état initial ;
- la concentration en ions salicylate Sal^- est négligeable dans l'état final par rapport à sa valeur dans l'état initial (on notera ε cette concentration résiduelle).

6. Expliquer brièvement quelles sont les raisons qui conduisent à formuler chacune de ces hypothèses.
7. Dans le cadre de ces hypothèses, déterminer par un calcul simple la valeur de ε, puis vérifier la validité des hypothèses.

Les 5 tubes à essai ont permis d'établir une courbe d'étalonnage de l'absorbance de la solution à la longueur d'onde correspondant au pic d'absorbance du complexe (après la réaction (1)) en fonction de la concentration C_1 en ions salicylate. La courbe est représentée sur le graphique de la figure 1

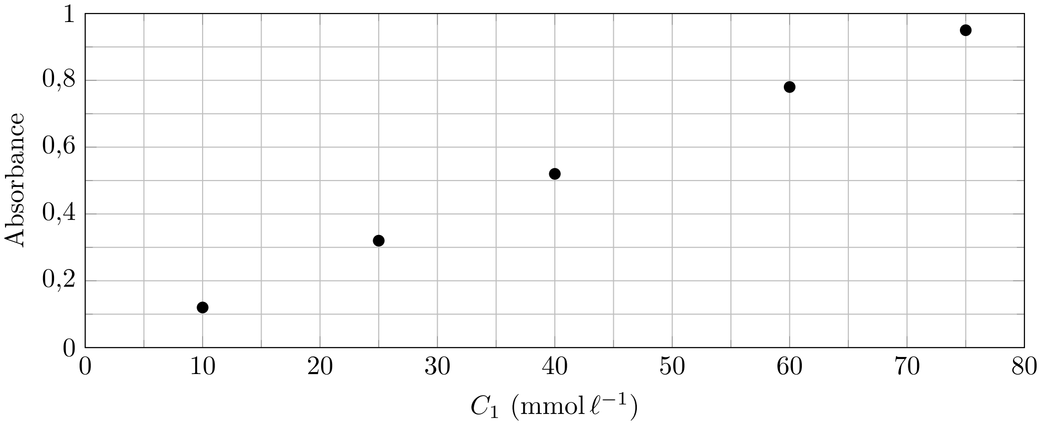

FIGURE 1 – Absorbance de la solution en fonction de la concentration apportée en ions Sal^-.

Pour déterminer la teneur en ions salicylate Sal^- de la crème étudiée, on mesure l'absorbance d'une solution préparée de la même manière que les solutions étalon, soit en mélangeant :

— un volume $V_1 = 0{,}100\,\text{m}\ell$ de la crème ;

— un volume $V_2 = 10{,}0\,\text{m}\ell$ d'une solution de nitrate ferrique de concentration $C_2 = 1{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}\,\ell^{-1}$.

Pour cet échantillon, on mesure une absorbance $A = 0{,}83$.

8. Déterminer le pourcentage massique en ions salicylate de la crème contre l'acnée, le comparer à l'indication de l'étiquette.

Exercice 2 : RUPTURE DE COURANT DANS UN CIRCUIT INDUCTIF

L'objet de ce problème est d'étudier les conséquences de variations brutales du courant dans un circuit électrique contenant une bobine.

I – Établissement du courant dans une bobine

Dans cette partie, on s'intéresse à l'établissement du courant dans le circuit décrit en figure 1, contenant une bobine réelle d'inductance propre L et de résistance interne r, en série avec une résistance R. Le générateur de tension idéal impose une tension $E > 0$ constante. À l'instant $t = 0$, on ferme l'interrupteur K.

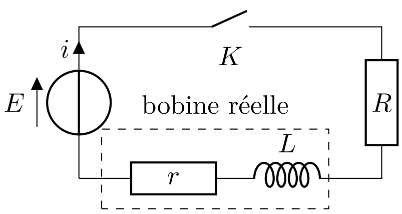

FIGURE 1

1. Établir l'équation différentielle vérifiée par le courant $i(t)$ pour $t \geq 0$. On introduira le temps caractéristique τ que l'on exprimera en fonction de L, r et R.
2. Déterminer $i(t)$ pour $t \geq 0$.
3. Représenter graphiquement l'allure de $i(t)$ en indiquant les différents régimes d'évolution.
4. Déterminer les expressions du courant I_0 traversant la bobine réelle et de la tension U_0 aux bornes de celle-ci à l'issu du régime transitoire.
5. En déduire l'expression de l'énergie magnétique stockée dans la bobine à l'issu du régime transitoire.
6. Déterminer l'expression de la puissance dissipée par effet Joule dans la bobine à l'issu du régime transitoire.

II – Protection des composants lors de la rupture du courant

On s'intéresse dans cette partie au phénomène qui se produit lors de la rupture du courant dans une bobine, et aux moyens d'en atténuer les conséquences.

7. Justifier que dans le circuit de la figure 1, l'ouverture de l'interrupteur K provoque l'apparition d'une tension importante aux bornes de la bobine.

Lorsqu'une tension importante est exercée entre deux conducteurs très proches séparés par de l'air, il peut y avoir formation d'un arc électrique. L'air entre les deux conducteurs s'ionise et devient à son tour conducteur. Le courant peut alors passer d'un conducteur à l'autre.

8. Expliquer où dans le montage, un arc électrique, appelé étincelle de rupture, peut éventuellement apparaître lors de l'ouverture de l'interrupteur K.

L'apparition d'une surtension aux bornes de la bobine risque d'endommager d'autres composants du circuit qui ne sont pas conçus pour supporter des tensions élevées. Aussi, pour éviter ce phénomène indésirable, on place dans le circuit une diode, appelée diode de roue libre (figure 2).

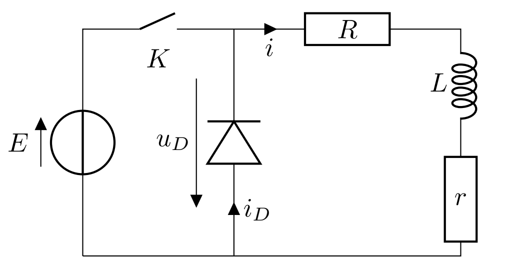

FIGURE 2 – Circuit avec diode de roue libre

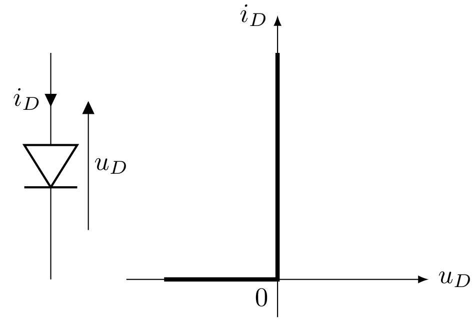

FIGURE 3 – Caractéristique courant/tension de la diode.

La diode sera étudiée dans le cadre du modèle de la diode idéale sans seuil, dont la caractéristique statique est présentée en figure 3.

9. Montrer que lors de l'établissement du courant étudié dans la partie précédente, la présence de la diode de roue libre ne change rien au comportement du circuit.
10. Justifier qu'à partir de l'instant $t = 0$ (nouvelle origine des temps) où on ouvre l'interrupteur K, la diode se comporte comme un fil. Conclure sur l'intérêt de la diode de roue libre.
11. Établir l'équation différentielle vérifiée par $i(t)$ pour $t \geq 0$.
12. On rappelle que l'intensité circulant dans le circuit pour $t < 0$ est I_0. Déterminer l'expression de $i(t)$ pour $t \geq 0$.
13. En déduire l'expression de la tension $u(t)$ aux bornes de la bobine réelle. Quelle est, en valeur absolue, la tension maximale atteinte aux bornes de la bobine lors du régime transitoire ? Commenter.

III – Rupture du courant en l'absence de protection

En l'absence de dispositif de protection, l'extinction du courant dans le circuit doit trouver d'autres moyens de se réaliser. L'étincelle de rupture, mentionnée dans la partie précédente, est l'un de ces moyens. Cependant, lorsque l'ouverture de l'interrupteur est suffisamment rapide, on peut éviter l'étincelle de rupture.

Une modélisation avancée de la bobine permet de mettre en évidence que cette dernière présente des capacités « parasites », dont on ne cherchera pas à donner ici les origines physiques. D'un point de vue électrique, il faut modéliser la bobine par l'association série d'une inductance L et d'une résistance interne r, en parallèle d'un condensateur de capacité C.

On s'intéresse à la rupture du courant dans le circuit étudié précédemment, mais dans le cadre de cette nouvelle modélisation (figure 4).

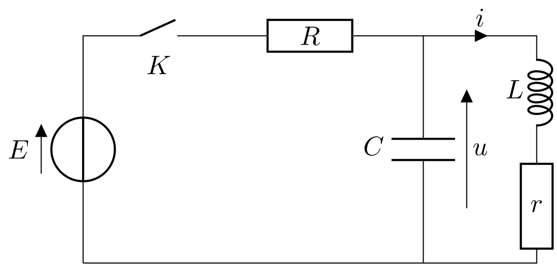

FIGURE 4 – Modélisation du circuit sans diode de roue libre.

14. Comment se simplifie le circuit après l'ouverture de l'interrupteur à $t \geq 0$? Représenter ce circuit.
15. Établir l'équation différentielle vérifiée par $u(t)$ pour $t \geq 0$. La mettre sous forme canonique en introduisant la pulsation caractéristique ω_0 et le facteur de qualité Q.
16. On travaille avec une bobine de d'inductance $L = 10\,\mathrm{mH}$ et de résistance interne de valeur $r = 20\,\Omega$. Sachant qu'une capacité parasite est de l'ordre de $C = 10\,\mathrm{pF}$, déterminer dans quel type de régime transitoire se trouve le circuit. En déduire la forme de la solution en introduisant deux constantes d'intégration A et B.
17. En faisant les approximations adéquates, montrer que l'une des deux constantes peut être approximée à $-U_0Q$. On rappelle que $i(0^+) = I_0$ et $u(0^+) = U_0$.
18. En déduire l'expression approchée de $u(t)$.
19. Représenter l'allure de $u(t)$ sur quelques pseudo-périodes.

Exercice 3 : Comportement thermique d'un habitat

Aucune connaissance concernant le cours de diffusion thermique n'est nécessaire pour résoudre cet exercice. Il suffit de se fier aux notations signalées dans le schéma et adapter les formules en conséquence en suivant les analogies décrites ci-après.

Dans un réseau électrique, la notion de résistance électrique R traduit une relation de proportionnalité entre la différence de potentiel $u = V_2 - V_1$ existant entre deux points et le courant i qui circule de l'un à l'autre. Par analogie, dans un réseau thermique, la résistance thermique R_{th} traduit une relation de proportionnalité entre la différence de température $\theta = T_2 - T_1$ existant entre deux endroits et la puissance thermique Φ qui circule de l'un à l'autre.

Dans un réseau électrique, la notion de capacité électrique C traduit une relation de proportionnalité entre la dérivée temporelle $\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}$ et le courant i lié à la modification de la charge d'un condensateur. Par analogie, dans un réseau thermique, on définit la capacité thermique C_{th} d'un système en fonction de la dérivée temporelle $\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}$ et de la puissance thermique Φ.

On modélise le comportement thermique d'un bâtiment par le circuit électrique représenté sur la figure 1 où l'ensemble des radiateurs alimentés par la chaudière est assimilé à une source idéale de courant Φ_0. La température extérieure θ_e est supposée constante et modélisée par une source idéale de tension. On note $\theta(t)$ la température à l'intérieur de l'habitat, supposée uniforme dans tout le volume, et C_{th} sa capacité thermique. La résistance thermique R_{th} modélise l'action de l'isolation entre l'habitat et l'extérieur. Par analogie avec le potentiel nul de la masse servant de référence, la température de référence sera prise égale à 0 °C.

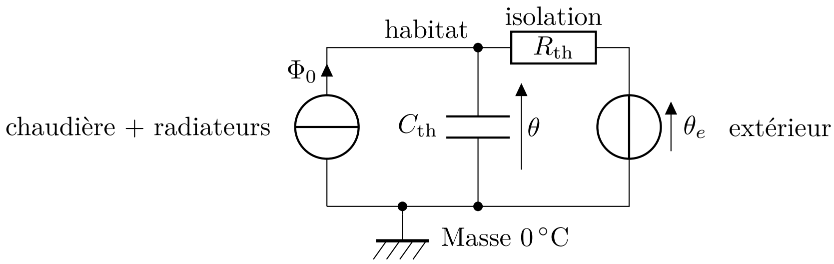

Figure 1 – Modélisation électrique du comportement thermique.

1. On note θ_c (température de consigne) la valeur de θ lorsque le régime permanent est atteint. Justifier dans ce cas que l'on peut faire abstraction de la capacité thermique C_{th}.
2. En déduire une relation entre θ_e, θ_c, R_{th} et Φ_0 la puissance thermique nécessaire au maintien de la température de consigne θ_c en régime permanent. Application numérique pour $\theta_e = 5{,}0\,°\mathrm{C}$, $\theta_c = 20\,°\mathrm{C}$ et $R_{\mathrm{th}} = 2{,}5\,\mathrm{mK\,W^{-1}}$.

La température initiale de l'habitat étant supposée égale à la température extérieure, on allume la chaudière à l'instant $t = 0$ en imposant une puissance thermique constante et égale à Φ_0.

3. Déterminer l'équation différentielle vérifiée par la température θ. En déduire l'expression du temps caractéristique τ_0 en fonction des données de l'énoncé.
4. Déterminer l'expression de $\theta(t)$ en fonction de θ_e, R_{th}, Φ_0, τ_0 et t.
5. Tracer l'allure de $\theta(t)$.
6. On donne $C_{\mathrm{th}} = 3{,}0\,\mathrm{MJ\,K^{-1}}$. Déterminer la valeur numérique du temps t_1 nécessaire pour atteindre la température de consigne θ_c. Commenter la valeur obtenue.