

DM3 : Chimie et Électricité

Exercice 1 : GRILLAGE DE LA GALÈNE

1. Les nombres stœchiométriques permettent de rendre compte de la conservation de la charge ainsi que de la conservation de chaque élément chimique dans une réaction chimique.

On en déduit que l'équation de réaction s'écrit :



et donc $\alpha = 3$ $\beta = 2$ $\gamma = 2$.

2. On a directement $n_{\text{PbS},0} = \frac{m_0}{M}$.

En supposant le volume occupé par le solide négligeable, on peut déterminer la quantité de matière totale d'espèces moléculaires en phase gazeuse en appliquant la loi des gaz parfaits :

$$n_{\text{air},0} = \frac{p^\circ V_0}{RT} \quad (2)$$

L'air initial étant modélisé par un mélange de dioxygène et de diazote, on en déduit les quantités respectives de ces deux espèces dans la phase gazeuse :

$$n_{\text{O}_2,0} = x_{\text{O}_2,0} n_{\text{air},0} = \frac{x_{\text{O}_2,0} p^\circ V_0}{RT} \quad \text{et} \quad n_{\text{N}_2,0} = x_{\text{N}_2,0} n_{\text{air},0} = \frac{x_{\text{N}_2,0} p^\circ V_0}{RT} \quad (3)$$

Le système contient initialement $n_{\text{PbS},0} = 0,418 \text{ mol}$ de galène solide et une phase gazeuse contenant $n_{\text{O}_2,0} = 2,47 \text{ mol}$ de dioxygène et $n_{\text{N}_2,0} = 9,89 \text{ mol}$ de diazote.

3. Quotient réactionnel :

$$Q = \frac{a_{\text{PbO(s)}}^2 a_{\text{SO}_2(\text{g})}^2}{a_{\text{PbS(s)}}^2 a_{\text{O}_2(\text{g})}^3} \quad (4)$$

En remplaçant l'activité des corps condensés purs par 1 et celle des gaz parfaits par leur pression partielle divisée par la pression standard, on trouve $Q = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 p^\circ}{P_{\text{O}_2}^3}$

À l'instant initial, le système ne contient pas de gaz SO_2 , donc $P_{\text{SO}_2} = 0$ et donc $Q_i = 0$.

$Q_i < K$: la réaction n'est donc pas à l'équilibre chimique et évoluera dans le sens direct.

4. On réalise un tableau d'avancement entre l'état initial et l'état final, où l'avancement est noté ξ_{ef} :

	2 PbS(s)	+	3 PbO ₂ (g)	\rightleftharpoons	2 PbO(s)	+	2 SO ₂ (g)	$n_{\text{tot gaz}}$
$t = 0$	$n_{\text{PbS},0}$		$n_{\text{O}_2,0}$		0		0	$n_{\text{PbS},0} + n_{\text{O}_2,0}$
t_f	$n_{\text{PbS},0} - 2\xi_f$		$n_{\text{O}_2,0} - 3\xi_f$		$2\xi_f$		$2\xi_f$	$n_{\text{PbS},0} + n_{\text{O}_2,0} - \xi_f$

Comme $K^\circ = 3,0 \times 10^{46} \gg 1$, la réaction est quasiment totale.

Par ailleurs $\frac{n_{\text{PbS},0}}{2} = \frac{0,418 \text{ mol}}{2} < \frac{n_{\text{O}_2,0}}{3} = \frac{2,47 \text{ mol}}{3}$

Le réactif limitant est donc PbS(s) et l'avancement maximal est $\xi_{\text{max}} = \frac{n_{\text{PbS},0}}{2} = 0,209 \text{ mol}$.

Comme le réactif limitant est un corps condensé pur et qu'on s'attend à une réaction très avancée, il va se produire une rupture d'équilibre, c'est-à-dire une disparition totale de PbS(s) avant que l'état d'équilibre chimique ne soit atteint.

Dans ce cas, l'avancement final vaut exactement $\xi_f = \xi_{\text{max}} = 0,209 \text{ mol}$.

Ainsi, à l'état final, le système se comporte de deux phases :

- Le solide pur PbO(s) : $n_{\text{PbO},f} = 0,418 \text{ mol}$;

— Une phase gazeuse, mélange de $O_2(g)$, $SO_2(g)$ et $N_2(g)$ aux pressions partielles :

$$P_{O_2} = \frac{n_{O_2,0} - 3\xi_f}{n_{\text{tot gaz}}} p^\circ = 0,152 \text{ bar} \quad (5)$$

$$P_{SO_2} = \frac{2\xi_f}{n_{\text{tot gaz}}} p^\circ = 0,0344 \text{ bar} \quad (6)$$

$$P_{N_2} = p^\circ - P_{O_2} - P_{SO_2} = 0,814 \text{ bar} \quad (7)$$

5. • La quantité maximale de $PbS(s)$ que l'on peut convertir est limitée par la quantité de dioxygène initialement présente. Dans le cas où O_2 est limitant, l'avancement maximal sera $\xi_{\text{max}} = \frac{n_{O_2,0}}{3}$.
La réaction étant quasi-totale, la quantité de $PbS(s)$ convertie est alors égale à $n_{PbS} = 2\xi_{\text{max}} = \frac{2}{3}n_{O_2,0}$.
La masse de $PbS(s)$ que l'on peut convertir au maximum avec cette quantité de dioxygène est

$$m'_0 = \frac{2}{3}n_{O_2,0} \times M = 394 \text{ g} \quad (8)$$

- En excès de PbS , la réaction est quasi-totale. Un gaz dans un mélange ne peut en effet disparaître totalement. Il reste alors des traces de dioxygène et il s'est formé $2\xi_{\text{max}} = \frac{2}{3}n_{O_2,0} = 1,65 \text{ mol}$ de $PbO(s)$ et de $SO_2(g)$. La phase gazeuse est alors constituée de $1,65 \text{ mol}$ de SO_2 et des $9,89 \text{ mol}$ de N_2 initiaux (et de traces négligeables de dioxygène). On peut alors calculer la pression partielle de $SO_2(g)$ par :

$$P_{SO_2} = \frac{1,65}{1,65 + 9,89} p^\circ = 0,143 \text{ bar} \quad (9)$$

Tous les constituants étant présents dans l'état final, la loi de l'équilibre chimique est valide, le quotient réactionnel est alors égal à la constante d'équilibre K :

$$Q = \frac{P_{SO_2}^2 p^\circ}{P_{O_2}^3} = K \quad (10)$$

On en déduit : $P_{O_2} = \left(\frac{P_{SO_2}^2 p^\circ}{K} \right)^{1/3} \approx 9 \times 10^{-17} \text{ bar}$

Cette pression partielle est bien, comme prévu, absolument négligeable devant celle des autres gaz, ce qui valide l'hypothèse de la réaction quasi-totale.

Exercice 2 : CIRCUIT RC ET RLC

1. Initialement l'interrupteur est en position 2 depuis très longtemps. On a donc un circuit à une maille RLC à considérer.

Le condensateur est donc équivalent un interrupteur ouvert : le courant dans la maille de droite est nul. On en déduit que la tension aux bornes de R est nulle. En régime permanent, la bobine est équivalente à un fil, donc la tension à ses bornes est nulle. D'après la loi des mailles, $u(t) = u_L + u_R = 0 + 0 = 0$ (tensions à définir sur un schéma pour avoir le sens).

La tension aux bornes du condensateur est donc nulle et le condensateur est déchargé et donc $u(t = 0^-) = 0$.

2. $u(t = 0^-) = 0$ d'après la question précédente. Par continuité de la tension aux bornes du condensateur

$$u(t = 0^+) = u(t = 0^-) = 0 \quad (1)$$

3. Loi des mailles avec i pris dans le sens horaire : $E = R_0 i + u$ avec $i = C \frac{du}{dt}$

On obtient

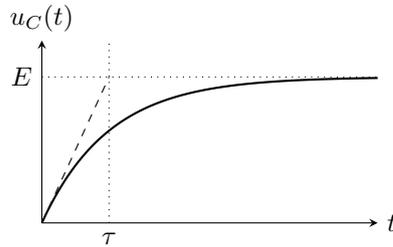
$$\frac{du}{dt} + \frac{1}{R_0 C} u = \frac{E}{R_0 C} \quad (2)$$

On identifie un temps caractéristique $\tau = R_0 C$.

4. La solution est $u(t) = u_{SP} + u_{SH}(t)$ avec $u_{SP} = E$ et $u_{SH}(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$. Comme $u(0^+) = 0$, on en déduit $A = -E$. Et finalement

$$u(t) = E \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (3)$$

5. La courbe est la suivante :



6. A $t = 0^-$, le condensateur est chargé et $u(0^-) = E$. Par continuité de la tension aux bornes du condensateur

$$u(0^-) = u(0^+) = E \quad (4)$$

Soit i le courant dans la maille RLC (que l'on prendra orienté dans le sens trigonométrique). $i(0^-) = 0$ car le circuit était ouvert. Par continuité du courant dans la bobine, $i(0^+) = i(0^-) = 0$. Or on a aussi $i = C \frac{du}{dt}$ d'où

$$\frac{du}{dt}(0^+) = 0 \quad (5)$$

7. On retrouve un circuit RLC en régime libre. En prenant i dans le sens trigonométrique et les tensions u_L et u_R en convention récepteur par rapport à ce courant : $u + u_L + u_R = 0$.

Avec $i = C \frac{du}{dt}$, $u_L = L \frac{di}{dt}$ et $u_R = Ri$, on obtient

$$\frac{d^2u}{dt^2} + \frac{R}{L} \frac{du}{dt} + \frac{1}{LC} u = 0 \quad (6)$$

Par identification avec la forme canonique, on a

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad \text{et} \quad Q = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}} \quad (7)$$

8. On suppose qu'on est en régime pseudo-périodique.

(a) Condition d'établissement d'un régime pseudo-périodique : $\Delta < 0$ ce qui donne $Q > \frac{1}{2}$.

(b) Le discriminant de l'équation caractéristique associée à la forme canonique est

$$\Delta = \left(\frac{\omega_0}{Q}\right)^2 - 4\omega_0^2 < 0, \text{ que l'on peut écrire } \Delta = -4\omega_0^2 \left(1 - \frac{1}{4Q^2}\right)$$

Les racines r_1 et r_2 de cette équation caractéristique sont ainsi

$$r_1 = -\frac{\omega_0}{2Q} - i\omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}} \quad \text{et} \quad r_2 = -\frac{\omega_0}{2Q} + i\omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}} \quad (8)$$

La solution générale de l'équation s'écrit sous la forme :

$$u(t) = A e^{-\frac{\omega_0}{2Q} t} \sin(\Omega t + \varphi) \quad (9)$$

avec A et φ deux constantes d'intégration et $\Omega = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}}$.

(c) La pseudo-période est

$$T = \frac{2\pi}{\Omega} = \frac{2\pi}{\omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}}} \quad (10)$$

(d) Les constantes d'intégrations se trouvent à l'aide des conditions initiales. La fonction précédente permet de déterminer :

$$u(0^+) = A \sin(\varphi) = E \quad \text{et} \quad \frac{du}{dt}(0^+) = -A \frac{\omega_0}{2Q} \sin(\varphi) + A\Omega \cos(\varphi) = 0 \quad (11)$$

On déduit de la seconde équation

$$\tan(\varphi) = \frac{2Q\Omega}{\omega_0} = \sqrt{4Q^2 - 1} \quad \text{soit} \quad \varphi = \arctan(\sqrt{4Q^2 - 1}) \quad (12)$$

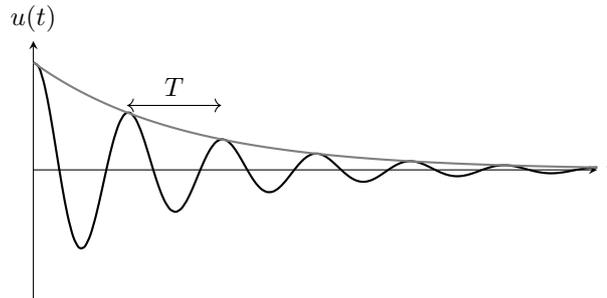
et la première équation donne alors

$$A = \frac{E}{\sin(\varphi)} = \frac{E}{\sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}}} \quad (13)$$

On a utilisé la relation $\sin(\arctan(x)) = \frac{x}{\sqrt{1+x^2}}$. On en déduit l'expression de $u(t)$:

$$u(t) = \frac{E}{\sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}}} e^{-\frac{\omega_0 t}{2Q}} \sin(\Omega t + \varphi) \quad (14)$$

9. L'allure de u dans ce cas est la suivante :



10. Le condensateur est initialement chargé puis il se décharge complètement dans le circuit. D'où

$$E_{C,i} = \frac{1}{2}CE^2 \quad \text{et} \quad E_{C,f} = 0 \quad (15)$$

11. Le courant est nul au début et à la fin, donc

$$E_{L,i} = 0 \quad \text{et} \quad E_{L,f} = 0 \quad (16)$$

12. L'énergie E_R dissipée dans la résistance R est l'énergie que la résistance reçoit de la part du circuit entre $t = 0$ et $t \rightarrow \infty$. Elle correspond à la différence entre l'énergie stockée dans le circuit au début de l'évolution et celle stockée dans le circuit en fin d'évolution. Donc

$$E_R = (E_{C,i} + E_{L,i}) - (E_{C,f} + E_{L,f}) = \frac{1}{2}CE^2 \quad (17)$$