



Consignes générales :

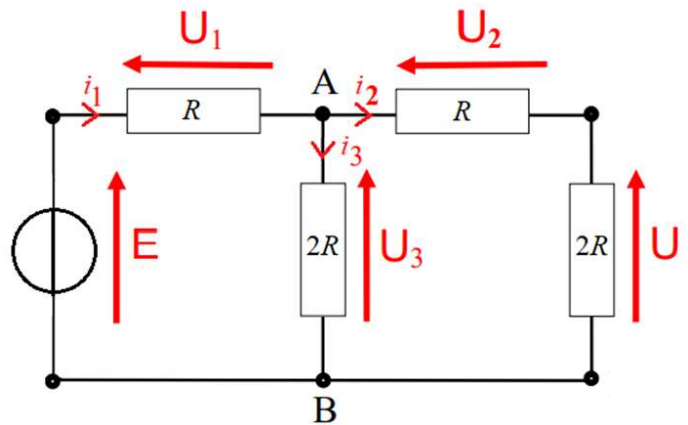
- L'ordre est indifférent, mais on séparera clairement les exercices ;
- il est conseillé de tous les aborder (difficulté progressive dans un exercice).
- Toute question, même qualitative, appelle une réponse argumentée.
- La qualité de la rédaction (*français et écriture mathématique*) sera notée.
- La qualité de la présentation également : soin, aération, résultats encadrés.
- Une application numérique sans unité explicite et appropriée ne sera pas prise en compte.
- Pour le nombre de chiffres significatifs à conserver pour le résultat final, on s'aligne sur la donnée la moins précise, avec au moins 2 chiffres significatifs (sauf indication contraire).

1- CIRCUIT RÉSISTIF et DIVISEURS

Données : $E = 11,00 \text{ V}$; $R = 50,0 \Omega$.

Les questions 1. et 2. sont à traiter indépendamment (pas les sous-questions !).

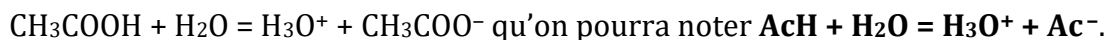
1. - Exprimer et calculer le plus simplement possible l'intensité i_1 fournie par la source E .
 - En déduire la valeur de l'intensité i_2 .
2. - Quelle est la relation entre U et U_3 ?
 - Quelle est la relation entre U_3 et E ?
 - En déduire la valeur de l'intensité i_2 .



3- DISSOCIATION D'UN ACIDE FAIBLE

On rappelle que le pH d'une solution diluée est donné par $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ (logarithme décimal).

L'acide éthanoïque réagit avec l'eau en excès (solvant) selon le bilan :



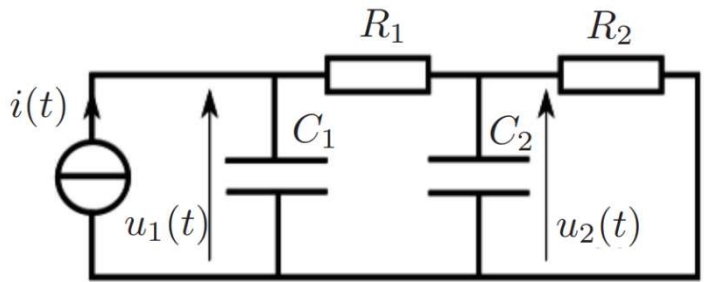
1. On dissout $c = 10,0 \text{ mmol/L}$ d'acide pur dans de l'eau pure. Construire un tableau d'avancement et déterminer l'intervalle des valeurs possibles pour l'avancement volumique final, noté x .
2. Si la réaction était totale, quel serait le pH obtenu ?

On obtient dans en fait une solution acide de $\text{pH} = 3,40$. En déduire la valeur du *taux de dissociation* α de l'acide, défini par : $\alpha = [\text{Ac}^-]_{\text{final}} / [\text{AcH}]_{\text{initial}} = x/c$.
3. Calculer la valeur de la constante d'équilibre K° de la réaction, à la température de travail.
4. Calculer le nouveau taux de dissociation α' de l'acide à l'état final si on part de $c' = 1,00 \text{ mmol/L}$. Proposer une interprétation.

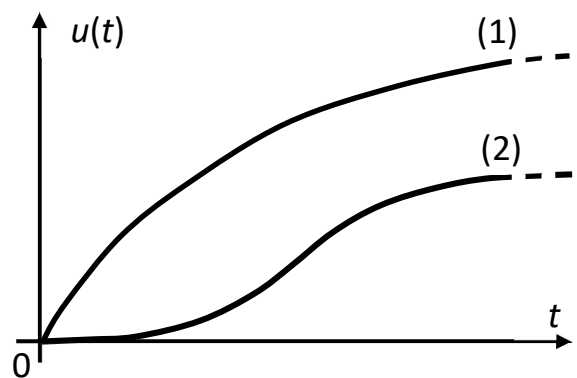
2- CIRCUIT à DEUX CONDENSATEURS

NB : on utilise les notations R_1 et R_2 pour distinguer les résistances dans les calculs, mais on simplifiera finalement ceux-ci en prenant $R_1 = R_2 = R$.

Le circuit étant au repos (grandeurs nulles pour $t < 0$), on a $i(t > 0) = I = C^{te}$.



1. Dans un premier temps, le condensateur C_2 est déconnecté du circuit. Les intensités seront prises en convention récepteur.
 - a) Représenter le circuit équivalent en régime permanent, lorsque $t \rightarrow +\infty$, et en déduire $u_{1\infty}$.
 - b) Quelle est la valeur de $u_1(t = 0^+)$? En déduire la circulation du courant à $t = 0^+$.
 - c) Établir et résoudre l'équation différentielle à laquelle obéit $u_1(t > 0)$, en précisant la durée caractéristique de l'évolution.
2. À partir de maintenant le condensateur C_2 est présent, et on reprend l'étude à $t = 0$. Représenter le circuit équivalent en régime permanent, lorsque $t \rightarrow +\infty$. En déduire les tensions $u_{1\infty}$ et $u_{2\infty}$; quelle sera alors l'énergie stockée dans le circuit ?
3. Montrer que $i_{R1} = i_{R2} = 0$ à $t = 0^+$; en déduire les intensités dans les condensateurs à $t = 0^+$ (en précisant les conventions choisies), et identifier ainsi les courbes représentant $u_1(t)$ et $u_2(t)$ sur le graphique ci-contre.



4- ÉQUILIBRE EN PHASE GAZEUSE

On s'intéresse à la réaction de conversion du monoxyde de carbone (espèce toxique), en phase gazeuse : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$; toutes les espèces seront assimilées à des gaz parfaits.

1. La réaction se fait à température et pression constantes, et on part d'un mélange de n moles de CO et de n moles de H₂O ; le taux de conversion du monoxyde de carbone est $\alpha(t) = \xi(t)/n$.
2. Compléter le tableau d'avancement de la réaction entre l'état initial et un état de $\alpha \neq 0$.
Que peut-on dire des évolutions du nombre de moles total de gaz et du volume réactionnel ?
3. Exprimer la pression partielle de chaque gaz en fonction de α et P .
En déduire l'expression du quotient réactionnel.
4. La constante d'équilibre valant K à la température de travail, montrer que l'avancement à l'équilibre est *in fine* solution d'une équation du premier degré. A.N. : calculer α_e si $K = 1$.
Commenter le choix de la pression de travail.
5. Déplacement d'équilibre : combien faudrait-il initialement mélanger de moles de vapeur d'eau à n moles de CO pour assurer un taux de conversion final supérieur à 90% ?

— = FIN = —

1- CIRCUIT RÉSISTIF et DIVISEURS corrigé

1. - La source alimente la résistance équivalente $R_{tot} = R + R_{AB} = R + R_{AB} = R + 6R/5 = 11R/5$, donc l'intensité (loi d'Ohm pour R_{tot} ou loi de Pouillet pour la maille) est $i_1 = \frac{5E}{11R} = 100 \text{ mA}$.

- Par *division de courant* entre les deux branches AB :

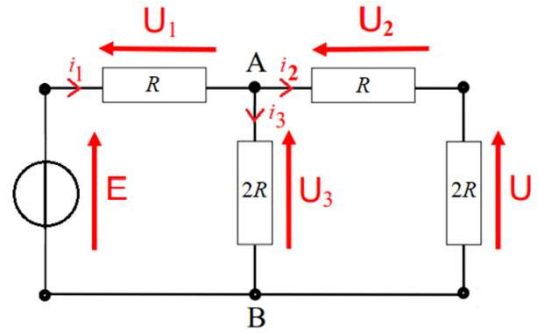
$$i_2 = \frac{2R}{2R+3R} i_1 = \frac{2}{5} i_1 \text{ soit } i_2 = 40 \text{ mA}.$$

2. - Par *division de tension* (résistances en série) : $U = \frac{2}{3} U_3$.

- E se divise entre U_3 et U_1 , mais il ne faut pas se tromper de résistances ($i_1 \neq i_3$) ! Il y a *division de tension* entre **deux résistances traversées successivement par i_1** , soit R et $R_{AB} = 6R/5$:

$$U_3 = \frac{R_{AB}}{R + R_{AB}} E = \frac{6R}{5R + 6R} E \text{ soit } U_3 = \frac{6}{11} E = 6 \text{ V}.$$

- On en déduit par la loi d'Ohm $i_2 = \frac{U_3}{R+2R} = \frac{6}{150}$ soit $i_2 = 40 \text{ mA}$, ce qui est en accord avec Q1.



1- CIRCUIT à DEUX CONDENSATEURS corrigé

1. a) Lorsque $t \rightarrow +\infty$, le condensateur C_1 est en régime permanent et $i_{C1} = 0$, donc $i_{R1} = i_{R2} = I$. On peut donc écrire $u_{1\infty} = u_{R1+R2} = (2R)I$.

b) Condensateur $C_1 \rightarrow$ *continuité de la tension* : $u_1(0^+) = u_1(0^-) = 0$; et comme cette tension est aux bornes de la résistance $2R$, ceci implique que le courant est nul dans $2R$, toute l'intensité I passe dans la branche du condensateur ; $i_{C1}(0^+) = I$. Comme ce courant charge le condensateur, la tension u_1 augmente, ce qui permet au courant de passer de plus en plus dans les résistances et (par loi des nœuds) de moins en moins dans C_1 qui se charge de plus en plus lentement...

c) Loi des nœuds : $I = i_{C1} + i_{R1+R2} = C\dot{u}_1 + \frac{u_1}{2R}$, soit sous forme canonique : $\dot{u}_1 + \frac{1}{2RC} u_1 = \frac{I}{C}$.

La durée caractéristique est donc $\tau = 2RC$, et on peut réécrire l'E.D. : $\dot{u}_1 + \frac{1}{\tau} u_1 = \frac{2RI}{\tau}$, ce qui met en évidence son *homogénéité* et permet de retrouver la solution de R.P. $u_{1\infty} = 2RI$.

En tenant compte de $u_1(0^+) = 0$, on trouve donc : $u_1(t > 0) = 2RI(1 - e^{-t/\tau})$.

2. En régime permanent, lorsque $t \rightarrow +\infty$, les condensateurs sont remplacés par des interrupteurs ouverts, donc $i_{R1} = i_{R2} = I$; on en déduit $u_{2\infty} = (u_{R2}) = RI$ et $u_{1\infty} (= u_{R1+R2}) = (2R)I$.

L'énergie stockée dans le circuit est $E_\infty = \frac{1}{2} C_1 u_{1\infty}^2 + \frac{1}{2} C_2 u_{2\infty}^2$ soit $E_\infty = \frac{1}{2} RI^2 (4RC_1 + RC_2)$.

3. Condensateurs \rightarrow *continuité des tensions* $u_1(t)$ et $u_2(t)$ à $t = 0$: $u_1(0^+) = 0$ et $u_2(0^+) = 0$.

D'autre part, $u_{R2} = Ri_{R2} = u_2$ et $u_{R1} = Ri_{R1} = u_1 - u_2$; on en déduit $i_{R1}(0^+) = i_{R2}(0^+) = 0$.

Il reste à utiliser la loi des nœuds :

- en convention récepteur, $i_{C2} = i_{R1} - i_{R2}$ donc $i_{C2}(0^+) = 0$.

- en convention récepteur, $i_{C1} = I - i_{R1}$ donc $i_{C1}(0^+) = I$.

Enfin, comme $i_C = C\dot{u}_C$ en convention récepteur, on peut dire que **la courbe (2) représente u_{C2}** car sa pente à l'origine est nulle, tandis que **(1) représente u_{C1}** , avec sa pente à l'origine positive.

3- DISSOCIATION D'UN ACIDE FAIBLE

corrigé

1) en mmol/L

$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$$

E.I.	c_0	excès	0	0
pour avanc. vol. x :	$c_0 - x$	excès	x	x

Les produits étant inexistant à l'E.I., la réaction ne peut évoluer que dans le sens direct, donc $x > 0$; le réactif limitant est l'acide, donc l'état final vérifie $x_f \leq c_0$.

2) A.N. : $c_0 = 10$ mmol/L et $x_f = 10^{-3.4} = 3,98 \cdot 10^{-4}$ mol/L est strictement inférieur à c_0 , il reste de l'acide à l'état final qui est donc un état d'équilibre. Le taux de dissociation est ici $\alpha = x_f / c_0 \approx 4\%$.

3) Le quotient réactionnel à l'état final donne la constante : $K^\circ = x_f^2 / (c_0 - x_f) = 1,65 \cdot 10^{-5}$ (adimensionnée).

4) On aura toujours à l'équilibre $K^\circ = Q_f$; il convient donc d'exprimer Q_f en fonction de α' :

en mmol/L

$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$$

E.I.	c_0'	excès	0	0
E.F.	$c_0' \cdot (1 - \alpha')$	excès	$c_0' \cdot \alpha'$	$c_0' \cdot \alpha'$

La L.A.M. donne ici : $K^\circ = (c_0' \cdot \alpha')^2 / (c_0' \cdot (1 - \alpha')) = c_0' \cdot \alpha'^2 / (1 - \alpha') = 1,65 \cdot 10^{-5}$, on obtient donc α' en résolvant une équation du second degré, qui donne : $\alpha' \approx 12\%$.

On constate qu'en diluant l'acide on a favorisé sa dissociation, ce qui correspond aux propriétés générales des équilibres. Cela pourrait faire croire qu'on peut augmenter α à volonté, mais ce n'est pas le cas car pour de faibles concentrations en acide, l'autoprotolyse de l'eau devient prépondérante !

4- ÉQUILIBRE EN PHASE GAZEUSE

corrigé

Toutes les espèces seront assimilées à des gaz parfaits en mélange idéal.

(moles)	CO	+	H ₂ O	→	CO ₂	+	H ₂	<i>n total gaz :</i>
état initial :	n		n		0		0	$2n$
variation :	$-an$		$-an$		$+an$		$\mp an$	$\Delta n_{\text{gaz}} = 0$
état final :	$(1 - \alpha)n$		$(1 - \alpha)n$		αn		αn	$2n$

L'équation d'état du mélange idéal de gaz parfaits est $PV = n_{\text{gaz}}RT$; comme la température et pression sont constantes, et que la stœchiométrie de l'équation de réaction montre que le nombre de moles de gaz ne varie pas, le volume réactionnel restera constant en cours de réaction.

Définition de la pression partielle : $P_i = \frac{n_i}{n_{\text{gaz}}} P_{\text{totale}}$; il vient donc ici :

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2} = \frac{\alpha}{2} P \quad \text{et} \quad P_{\text{CO}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 - \alpha}{2} P.$$

Le quotient réactionnel est par définition :

$$Q_r = \frac{a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2}}{a_{\text{CO}} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

L'activité d'un gaz étant $a_i = \frac{P_i}{P_{\text{réf.}}} = \frac{P_i \text{ (en bars)}}{P^\circ = 1 \text{ bar}}$, on a :

$$Q_r(\alpha) = \frac{\left(\frac{\alpha}{2}P\right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{2}P\right)^2} \quad \text{soit} \quad Q_r(\alpha) = \left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^2.$$

À l'équilibre : $Q_r(\alpha_e) = K^\circ$, d'où, sachant que $1 - \alpha_e > 0$:

$$\frac{\alpha_e}{1 - \alpha_e} = \sqrt{K^\circ}.$$

NB : il serait très maladroit de développer $\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^2$ puis de résoudre une éq. du 2nd degré !

La solution est alors :

$$\alpha_e = \frac{\sqrt{K^\circ}}{1 + \sqrt{K^\circ}} = \frac{1}{2}$$

On constate que la valeur de la pression n'intervient pas dans l'avancement final, il est donc **plus simple et plus sûr de travailler à pression ambiante**.

Déplacement d'équilibre : un excès de vapeur d'eau doit permettre un meilleur taux de réaction du monoxyde de carbone. Reprenons le tableau d'avancement :

(moles)	CO	+	H ₂ O	→	CO ₂	+	H ₂	<i>n total gaz :</i>
état initial :	<i>n</i>		<i>N</i>		0		0	<i>n + N</i>
variation :	- <i>αn</i>		- <i>αn</i>		+ <i>αn</i>		+ <i>αn</i>	$\Delta n_{\text{gaz}} = 0$
état final :	$(1 - \alpha)n$		$N - \alpha n$		<i>αn</i>		<i>αn</i>	<i>n + N</i>

On a pour les pressions partielles :

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2} = \alpha \frac{n}{n+N} P \quad P_{\text{CO}} = (1 - \alpha) \frac{n}{n+N} P \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{N - \alpha n}{n+N} P$$

et pour le quotient réactionnel :

$$Q_r(\alpha) = \frac{\left(\alpha \frac{n}{n+N} P\right)^2}{\left((1 - \alpha) \frac{n}{n+N} P\right) \left(\frac{N - \alpha n}{n+N} P\right)} \quad \text{soit} \quad Q_r(\alpha, N) = \frac{\alpha^2 n}{(1 - \alpha)(N - \alpha n)}$$

Sans étude de fonction, on constate que α_e est une fonction croissante de N : si N augmente, Q_r a tendance à diminuer, or à l'équilibre il faut toujours avoir $Q_r = K^\circ$, donc pour compenser l'influence de N (i.e. faire augmenter Q_r), il faut faire diminuer $1 - \alpha$ et donc augmenter α .

Il est intéressant d'introduire une variable adimensionnée $x = N/n$ pour quantifier l'excès de H₂O :

$$x = \frac{N}{n} \Rightarrow Q_r(\alpha, x) = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)(x - \alpha)}$$

Pour $\alpha_e = 0,90$, la résolution dans \mathbb{R}^+ de l'équation $Q_r(\alpha_e, x) = K^\circ$ donne x .

$$x = \alpha_e + \frac{\alpha_e}{K^\circ(1 - \alpha_e)} = 9.$$

Plus on augmentera l'excès de vapeur d'eau, plus on déplacera l'équilibre dans le sens direct ; avec $N = 99n$ par exemple, on atteindra $\alpha_e = 0,99$.

— = FIN = —

