

Correction du DS3

Exercice 1 : Oxydation du dioxyde de soufre (d'après CCP MP 2008)

Q.1 a) L'enthalpie standard de réaction est donnée à 298 K par la loi de Hess :

$$\Delta_r H^0 = 2\Delta_f H^0(\text{SO}_3) - 2\Delta_f H^0(\text{SO}_2) - \Delta_f H^0(\text{O}_2) = -197,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cette réaction est donc exothermique.

b) L'entropie standard de réaction est donnée à 298 K par la loi de Hess :

$$\Delta_r S^0 = 2S_m^0(\text{SO}_3) - 2S_m^0(\text{SO}_2) - S_m^0(\text{O}_2) = -188,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Le signe de cette grandeur était prévisible puisque la quantité de matière totale de gaz diminue au cours de la réaction.

c) L'enthalpie libre standard de réaction est alors donnée à 298 K par :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 = -141,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

d) Finalement, la constante d'équilibre K^0 vaut par définition : $K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = 6,6 \times 10^{24}$.

C'est donc une réaction très favorisée dans le sens direct (quantitative).

Q.2 Dans le cas général, une élévation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique. Une élévation de température déplace donc cet équilibre dans le sens indirect.

Q.3 Dans le cas général, une augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens de consommation de la quantité totale de matière de gaz, soit le sens direct ici. Cela signifie qu'une augmentation de pression augmente le taux de conversion.

Q.4 On sait par définition que $\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0$. En supposant que $\Delta_r C_p^0$ ne dépend pas de la température, on obtient :

$$\Delta_r H^0(T_1) - \Delta_r H^0(T_0) = (T_1 - T_0)\Delta_r C_p^0 = (T_1 - T_0) \cdot (2C_{p,m}^0(\text{SO}_3) - 2C_{p,m}^0(\text{SO}_2) - C_{p,m}^0(\text{O}_2))$$

L'application numérique donne $\Delta_r H^0(T_1) = -196,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. On peut donc raisonnablement supposer que l'enthalpie standard de réaction ne dépend pas de la température : c'est l'approximation d'Ellingham (il est possible de l'écrire directement). Ainsi, la loi de Van't Hoff donne :

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \implies K^0(T_1) = K^0(T_0) \exp\left(\frac{\Delta_r H^0(T_0)}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right)\right) = 8,4 \times 10^3$$

Q.5 On réalise un tableau d'avancement :

	2 SO _{2(g)}	+ O _{2(g)}	= 2 SO _{3(g)}	<i>n_{gaz}</i>
E.I.	<i>n</i> ₁	<i>n</i> ₀	0	<i>n</i> ₁ + <i>n</i> ₂
E.F.	<i>n</i> ₁ - 2ξ	<i>n</i> ₀ - ξ	2ξ	<i>n</i> ₁ + <i>n</i> ₂ - ξ

Lorsque l'équilibre est atteint, il y a dans le mélange : $n_{\text{SO}_2} = 4 \text{ mol}$, $n_{\text{O}_2} = 2 \text{ mol}$ et $n_{\text{SO}_3} = 96 \text{ mol}$. Comme la quantité de matière totale dans le mélange vaut $n_{\text{gaz}} = 102 \text{ mol}$, on en déduit : $P_{\text{SO}_2} = 0,04P_1$, $P_{\text{O}_2} = 0,02P_1$ et $P_{\text{SO}_3} = 0,94P_1$.

Q.6 À l'équilibre, il y a égalité entre le quotient de réaction et la constante d'équilibre :

$$K^0(T_1) = Q_{r,eq} = \frac{P_{SO_3}^2 P^0}{P_{SO_2}^2 \cdot P_{O_2}} = \frac{0,94^2 P^0}{0,04^2 \cdot 0,02 P_1}$$

On en déduit que $P_1 = \frac{0,94}{0,04 \cdot 0,02} \frac{P^0}{K^0(T_1)} = 3,3 \text{ bar}$.

Q.7 La composition a changé, donc on effectue un nouveau tableau d'avancement :

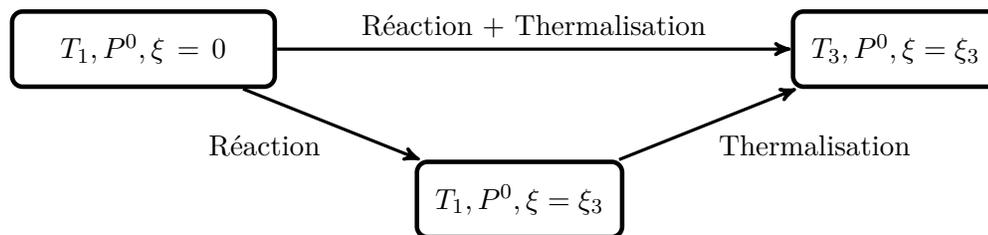
	2 SO _{2(g)}	+	O _{2(g)}	=	2 SO _{3(g)}	N _{2(g)}	n _{gaz}
E.I.	8		12		0	80	100
E.F.	8 - 2ξ		12 - ξ		2ξ	80	100 - ξ

L'énoncé indique que 98% du dioxyde de soufre a été consommé, soit $2\xi_2 = 0,98 \cdot 8$, d'où $\xi_2 = 3,92 \text{ mol}$.

Q.8 Le raisonnement est le même que celui qui a permis de trouver P_1 . On obtient $P_2 = \frac{x_{SO_3}^2 P^0}{x_{SO_2}^2 \cdot x_{O_2} K^0(T_1)} = 3,4 \text{ bar}$.

Q.9 Cette quantité de chaleur s'écrit $Q_p = \xi_2 \Delta_r H^0 \simeq -775 \text{ kJ}$: le système donne de l'énergie à l'extérieur et le fait chauffer.

Q.10 L'avancement de la réaction vaut dans ce cas $\xi_3 = \frac{1}{2} 0,6 \cdot 8 = 2,4 \text{ mol}$. On peut décomposer la réaction en deux étapes :



Comme le réacteur est adiabatique et qu'il n'y a pas d'autres forces que les forces de pression, la variation d'enthalpie totale est nulle, soit :

$$\Delta H = 0 = \xi_3 \Delta_r H^0 + C_{p,tot}(T_3 - T_1)$$

avec $C_{p,tot} = n_{SO_2} C_{p,m}^0(SO_2(g)) + n_{O_2} C_{p,m}^0(O_2(g)) + n_{SO_3} C_{p,m}^0(SO_3(g)) + n_{N_2} C_{p,m}^0(N_2(g)) = 3,15 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$, la capacité thermique à pression constante du système en fin de réaction. On peut alors exprimer la température de fin de réaction :

$$T_3 = T_1 - \frac{\xi_3}{C_{p,tot}} \Delta_r H^0 \simeq 900 \text{ K}$$

Q.11 En sortie du réacteur, le quotient de réaction vaut $Q_r = \frac{n_{SO_3}^2 n_{gaz} P^0}{n_{SO_2}^2 \cdot n_{O_2} P_3} \simeq 22,9$. La constante d'équilibre peut être calculée en utilisant la loi de Van't Hoff, comme en début d'exercice. On trouve : $K^0(T_3) = K^0(T_1) \exp\left(\frac{\Delta_r H^0(T_1)}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3}\right)\right) \simeq 44$. On peut donc en conclure que le système n'est pas à l'équilibre chimique en sortie du réacteur.

Exercice 2 : Champ créé par deux fils parallèles de charges opposées

- Q.1** On se place en coordonnées cylindriques. Le système est invariant par toute translation le long de l'axe (Oz) et par toute rotation autour de cet axe. Le champ électrostatique ne dépend donc ni de la coordonnée z ni de θ . Pour tout point M , le plan contenant M et l'axe (Oz) est un plan de symétrie, de même que le plan contenant M et perpendiculaire à (Oz). Ces deux plans contiennent le champ électrostatique au point M donc ce champ est radial et se met sous la forme : $\vec{E}(M) = E_r(r)\vec{u}_r$.
Pour déterminer ce champ, on applique le théorème de Gauss à un cylindre de hauteur h et de rayon r de même axe (Oz) que le fil :

$$\oiint \vec{E} \cdot d\vec{S} = 2\pi r h E_r(r) = \frac{\lambda h}{\varepsilon_0}$$

On trouve alors : $\vec{E}(M) = \frac{\lambda}{2\pi\varepsilon_0 r} \vec{u}_r$.

- Q.2** Le potentiel vérifie $\vec{E}(M) = -\vec{\text{grad}}V(M) = -\frac{dV}{dr}$, soit $V(M) = -\frac{\lambda}{2\pi\varepsilon_0} \ln r + C$ avec C une constante.
- Q.3** On utilise le principe de superposition : le potentiel créé par les deux fils est la somme de leurs potentiels, soit :

$$V(M) = \frac{\lambda}{2\pi\varepsilon_0} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)$$

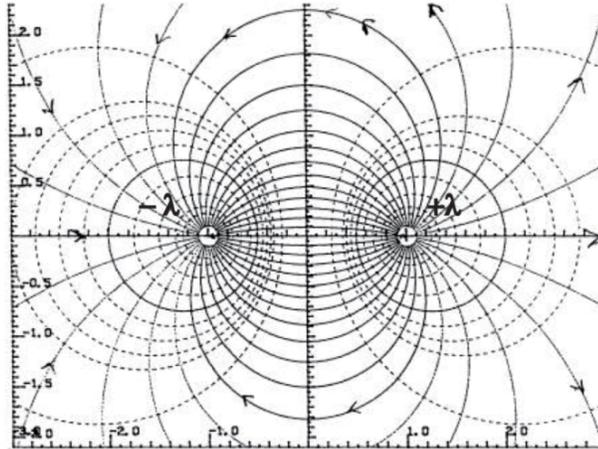
On vérifie bien qu'à l'origine, le potentiel est nul comme indiqué dans l'énoncé.

- Q.4** Sur une surface équipotentielle à V_0 , on a d'après la question précédente : $r_2 = r_1 \exp\left(\frac{2\pi\varepsilon_0 V_0}{\lambda}\right) = k r_1$.
- Q.5** Si $V_0 = 0$, alors tout point sur la surface équipotentielle vérifie $r_2 = r_1$. Il s'agit du plan $y = 0$.
- Q.6** D'après les notations de l'énoncé, on a $r_1^2 = (y + a)^2 + x^2$ et $r_2^2 = (y - a)^2 + x^2$. Comme $r_2^2 = k^2 r_1^2$, il vient ($k \neq 1$) :

$$\begin{aligned} (y - a)^2 + x^2 &= k^2((y + a)^2 + x^2) \\ \implies y^2 - 2ay \frac{1 + k^2}{1 - k^2} + x^2 &= -a^2 \\ \implies \left(y - a \frac{1 + k^2}{1 - k^2}\right)^2 + x^2 &= -a^2 + a^2 \left(\frac{1 + k^2}{1 - k^2}\right)^2 = \left(\frac{2ak}{1 - k^2}\right)^2 \end{aligned}$$

Il s'agit donc bien de l'équation d'un cercle avec les caractéristiques indiquées.

- Q.7** On commence par tracer les équipotentielle pour $V_0 > 0$. Dans ce cas, $k > 1$ les équipotentielles sont des cercles dont le rayon décroît lorsque V_0 augmente. Le centre se situe dans la partie $y < 0$ et se rapproche de l'origine lorsque V_0 augmente. Pour $V_0 < 0$, il suffit d'utiliser la propriété de symétrie par rapport au plan (xOz). Pour tracer les lignes de champ, on utilise le fait qu'elles sont en tout point orthogonales aux surfaces équipotentielles et que ces lignes convergent vers un point de potentiel minimal. Ces lignes de champ et surfaces équipotentielles sont représentées sur la figure suivante (attention, sur cette image, l'axe (Oy) est dirigé vers la gauche).



Q.8 Dans le plan contenant les deux fils, on se ramène au cas précédent avec $r_1 = h - z$ (distance au fil chargé $+\lambda$) et $r_2 = h + z$ (distance au fil chargé $-\lambda$), d'où le résultat.

Q.9 On sait qu'à une altitude $h - r_1$, le potentiel vaut $V_1 : V_1 = \frac{\lambda}{2\pi\epsilon_0} \ln\left(\frac{2h - r_1}{r_1}\right)$. Cela nous permet donc d'écrire :

$$V(z) = V_1 \frac{\ln\left(\frac{h+z}{h-z}\right)}{\ln\left(\frac{2h-r_1}{r_1}\right)}$$

Q.10 L'application numérique donne $V(2\text{ m}) - V(0) \simeq 3,6\text{ kV}$. C'est une grande différence de potentiel, mieux vaut donc ne pas s'approcher trop près des lignes très hautes tensions. Toutefois, la différence de potentiel compte peu, le plus important est que l'intensité qui nous traverse ne dépasse pas une valeur limite d'environ 25 mA.

Exercice 3 : Moteurs électrostatiques (d'après CCP MP 2010)

Q.1 Le champ électrostatique créé par un plan infini orthogonal au vecteur \vec{u}_y et uniformément chargé avec la densité surfacique de charge σ vaut (voir cours) :

$$\vec{E}(M) = \begin{cases} \frac{\sigma}{2\epsilon_0} \vec{u}_y & \text{si } y > 0 \\ -\frac{\sigma}{2\epsilon_0} \vec{u}_y & \text{si } y < 0 \end{cases}$$

Q.2 En appliquant le théorème de superposition, on trouve que : $\vec{E}(M) = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \vec{u}_y$ et $\vec{E}_{ext}(M) = \vec{0}$.

Q.3 On calcule la circulation du champ électrostatique le long d'un chemin orienté de l'armature fixe vers l'armature mobile :

$$\int \vec{E} \cdot d\vec{\ell} = eE = - \int \overrightarrow{\text{grad}}V(M) \cdot d\vec{\ell} = - \int dV(M) = V(0) - V(e) = U$$

Ainsi, $eE = U$ et on sait également que $Q = \sigma S = CU$. On en déduit que $C = \frac{\epsilon_0 S}{e}$.

Q.4 La charge de cet élément de surface est $dq = \sigma dS$. Cet élément de surface est soumis au champ électrostatique $\frac{\sigma}{2\epsilon_0} \vec{u}_y$.

Q.5 Ce petit élément de surface est donc soumis, de la part de l'armature mobile à la force $d\vec{F}' = dq \frac{\sigma}{2\epsilon_0} \vec{u}_y$. En intégrant sur toute la surface de l'armature fixe, on obtient $\vec{F}' = \frac{\sigma^2 S}{2\epsilon_0} \vec{u}_y$. Il s'agit d'une force attractive.

Q.6 La force \vec{F} est la réciproque de la force \vec{F}' , soit $\vec{F} = -\frac{\sigma^2 S}{2\epsilon_0} \vec{u}_y = -\frac{\epsilon_0 S}{2} \|\vec{E}\|^2 \vec{u}_y$. L'application numérique donne $\|\vec{F}\| \simeq 4,4 \times 10^{-4} \text{ N}$.

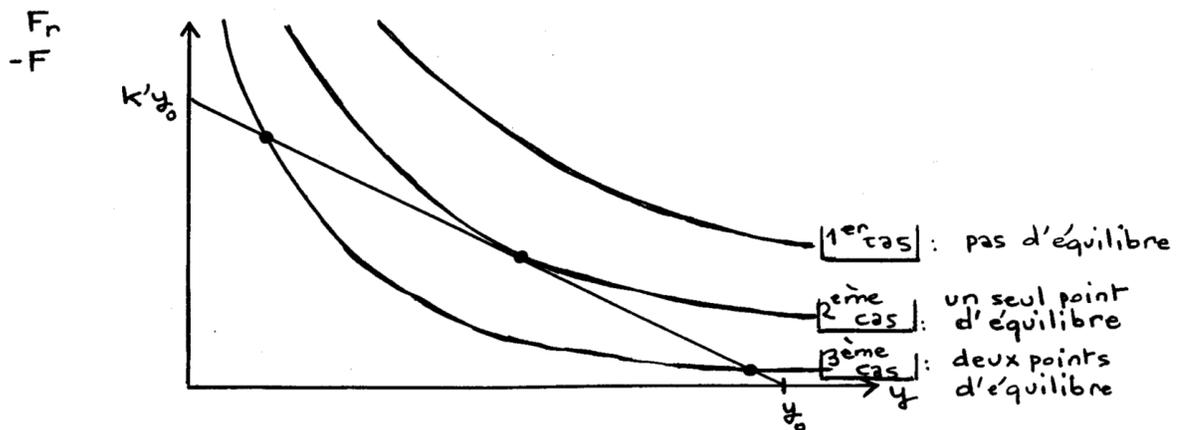
Q.7 On intègre la densité volumique d'énergie électrostatique (constante) sur tout le volume contenu entre les deux armatures, pour obtenir

$$U_E = \epsilon S u_E = \frac{\epsilon_0 e S}{2} \|\vec{E}\|^2 = \frac{\epsilon_0 e S U^2}{2 e^2} = \frac{1}{2} C U^2$$

Q.8 La force de rappel du ressort s'écrit $\vec{F}_r = -k'(y - y_0) \vec{u}_y$.

Q.9 Par application du principe fondamental de la dynamique (le poids est négligeable), la résultante des forces est nulle à l'équilibre : $\vec{F} + \vec{F}_r = \vec{0}$, soit en projection sur (Oy) : $F + F_r = 0$.

Q.10 On a vu que $F_r = k'y_0 - k'y$ donc $F_r(y)$ est une fonction affine d'ordonnée à l'origine $k'y_0$ et coupant l'axe des abscisses en $y = y_0$. On sait aussi que $-F = \frac{KU^2}{2} \frac{1}{y^2}$. Ces deux courbes sont tracées ci-dessous :

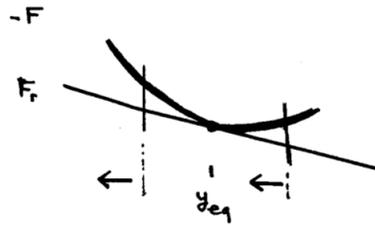


Q.11 Si il existe une position d'équilibre, l'équation $k'y_0 - k'y_{eq} = \frac{KU_{max}^2}{2} \frac{1}{y_{eq}^2}$ admet une racine. Graphiquement, on remarque qu'en $y = y_{eq}$, les dérivées des fonctions F_r et $-F$ sont égales :

$$-k' = -\frac{dF}{dy}(y = y_{eq}) = -\frac{KU_{max}^2}{y_{eq}^3}$$

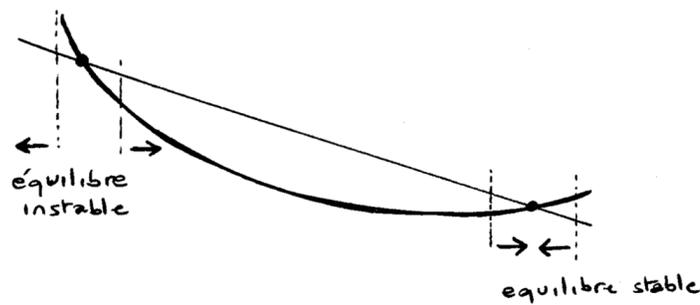
En divisant les deux équations précédentes, il vient : $y_0 - y_{eq} = \frac{y_{eq}}{2}$ soit $y_{eq} = \frac{2}{3}y_0$, puis $U_{max} = \sqrt{\frac{8k'}{27K}} y_0^3$.

Q.12 Dans cette position, si y augmente alors $-F > F_r$, soit $F_r + F < 0$ ce qui a pour effet de ramener le système à sa position d'équilibre. Si y diminue, alors $-F > F_r$ soit $F_r + F < 0$ ce qui a pour effet d'éloigner le système de sa position d'équilibre. Cette position d'équilibre est donc instable.



Q.13

- Si $U > U_{max}$ il n'y a pas de position d'équilibre.
- Si $0 < U < U_{max}$, il y a deux positions d'équilibre. Par un raisonnement analogue à celui de la question précédente, on trouve une seule position d'équilibre stable, correspondant au y le plus grand (voir schéma).



Q.14 On a vu dans les questions précédente que $k' = \frac{27KU_{max}^2}{8y_0^3} \simeq 1,1 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$.

Q.15 Par analogie avec l'expression de la force obtenue à la question **Q.6** et avec $y\|\vec{E}\| = U$, on a $K = \varepsilon_0 S$, soit $S \simeq 102 \text{ mm}^2$.

••• FIN •••