

Corrigé - DS7  
Type CC/ND

I - S'il vous plat... laissez moi un mouton!

1 - La température du mouton

1.  $\lambda$  s'exprime en  $\boxed{W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}}$  car  $\vec{j}_0$  est une densité de flux thermique (puissance par unité de surface) et  $T$  en K.

$1W = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$  donc  $\boxed{[\lambda] = \frac{M \cdot L \cdot T^{-1} \cdot \Theta^{-1}}{\text{masse} \cdot \text{longueur} \cdot \text{temp} \cdot \text{température}}}$

2. La température ne dépend que de  $z$  et en négligeant les effets de bord le problème est invariant par translation selon  $x$  et  $y$ .

Le flux  $\vec{j}_0$  doit être perpendiculaire aux isothermes qui sont des plans parallèles à  $(Oxy)$  donc  $\boxed{\vec{j}_0 = j_0(z) \vec{e}_z}$

3. On applique le 1<sup>er</sup> principe à la tranche pendant  $dt$ :

$dU = \delta W + \delta Q$

$\delta W = 0$  car la tranche est indéformable

$\delta Q = \underbrace{(j_0(z) \times HL)}_{\text{flux entrant en } z} - \underbrace{j_0(z+dz) \times HL}_{\text{flux sortant en } z+dz} dt$

$= -HL \frac{\partial j_0}{\partial z} dz dt$

et  $dU = Cp dt$  (1<sup>er</sup> loi de Joule pour une phase condensée idéale)

$= LH dz \times \rho \times c \times \frac{\partial T}{\partial t} dt$

D'où:  $\boxed{-k \rho c \frac{\partial T}{\partial z} = - \frac{\partial j_0}{\partial z} \times HL}$  En réinjectant la loi

de Fourier on obtient l'équation de diffusion thermique :

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}}$$

4. En régime stationnaire  $\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0$  donc  $T(z)$  est une fonction affine et  $\vec{j}_z = -\lambda \frac{dT}{dz} \vec{e}_z$  est un vecteur uniforme (indépendant de  $z$ )

5. Comme en régime permanent :  $\begin{cases} T(z) \text{ est affine} \\ T(z=0) = T_{\text{entrée}} \\ T(z=e) = T_{\text{sortie}} \end{cases}$

on a  $T(z) = T_{\text{entrée}} + (T_{\text{sortie}} - T_{\text{entrée}}) \frac{z}{e}$

Et  $\vec{j}_z = -\lambda \text{grad} T = + \frac{\lambda}{e} (T_{\text{entrée}} - T_{\text{sortie}}) \vec{e}_z$

$$\Psi = \iint_{(Oxy)} \vec{j}_z \cdot d\vec{S} = \boxed{H \cdot L \cdot \frac{\lambda}{e} (T_{\text{entrée}} - T_{\text{sortie}})}$$

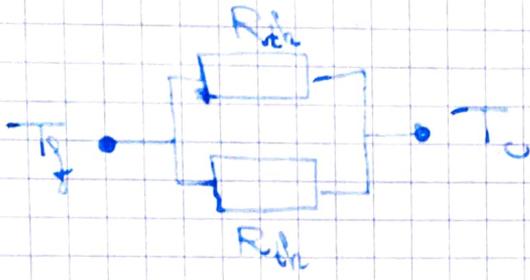
6. Par analogie avec l'électrocinétique on définit la résistance thermique  $R_{th}$  telle que  $T_{\text{entrée}} - T_{\text{sortie}} = R_{th} \cdot \Psi$ .

Alors :  $\boxed{R_{th} = \frac{e}{\lambda H L}}$

Deux résistances thermiques sont :

- \* en parallèle si elles sont à la même température de part et d'autre ; les flux thermiques qui les traversent s'ajoutent
- \* en série si l'extrémité de l'une est en contact thermique avec l'extrémité de l'autre ; elles sont traversées par le même flux thermique.

7. La situation se schématise comme suit :



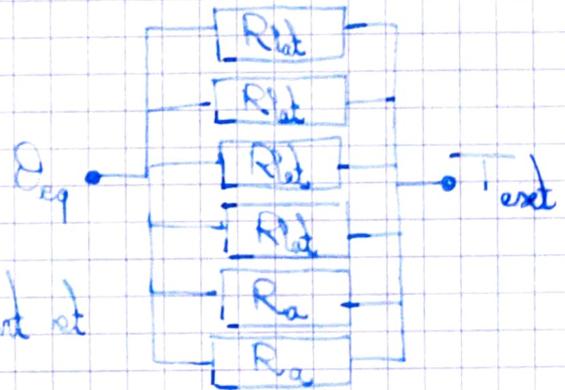
avec  $S = HL$ .

Alors  $R_{th}^{eq} = \frac{1}{\frac{1}{R_{th}} + \frac{1}{R_{th}}} = \frac{R_{th}}{2}$

Donc  $T_c - T_0 = \frac{R_{th}}{2} \phi = \frac{e \Phi}{2AS}$

Soit :  $\boxed{\lambda_{air} = \frac{e \Phi}{2S(T_c - T_0)}}$

8. Le schéma équivalent est le suivant :



On a 4 résistances  $R_{lat}$  sur les faces latérales et 2 résistances  $R_a$  à l'avant et à l'arrière, toutes en parallèle.

On a  $R_{lat} = \frac{e}{\lambda + HL}$  et  $R_a = \frac{e}{\lambda H^2}$  donc :

$R_{eq} = \frac{1}{\frac{4}{R_{lat}} + \frac{2}{R_a}} = \frac{1}{\frac{4\lambda HL}{e} + \frac{2\lambda H^2}{e}}$  et donc :

$\boxed{R_{diff} = \frac{e}{2\lambda H(H+2L)}}$  , on a ainsi :

$R_{diff}(e = e_m) = \frac{0,1}{2 \times 0,04 \times 0,3 \times 2,3} = \boxed{1,81 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}}$

$R_{diff}(e = e_n) = \frac{0,005}{2 \times 0,04 \times 0,3 \times 2,3} = \boxed{9,06 \cdot 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}}$

9. Par définition  $R_{ec} = \frac{T_{air} - T_{air}}{\phi}$  , or on a :

$\phi = \oint_{\text{surface}} \vec{j}_a \cdot d\vec{S} = + S_{surface} \times h_c (T_{ext} - T_{air})$  avec

$$S_{\text{brebis}} = \underbrace{2r^2}_{\text{avant et arrière}} + \underbrace{4rL}_{\text{faces latérales}} \quad \text{La surface de la brebis.}$$

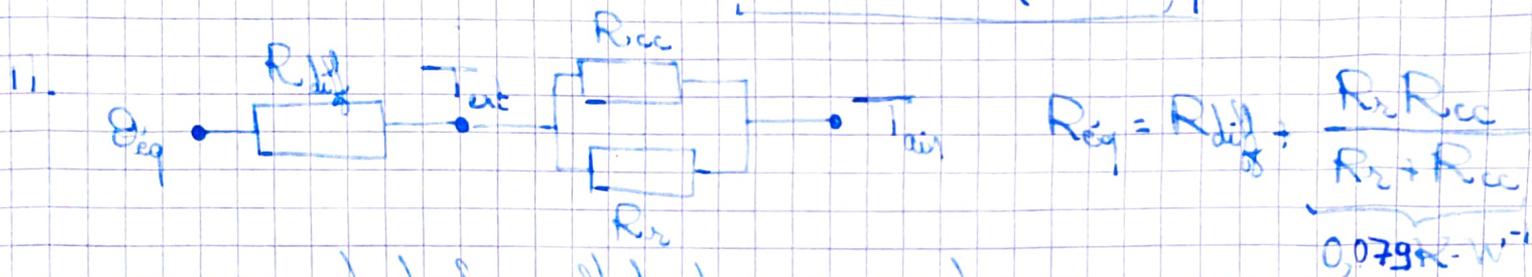
Ainsi :

$$R_{\text{cc}} = \frac{1}{2hH(H+2L)} \quad \text{AN: } R_{\text{cc}} = 0,18 \text{ K}\cdot\text{W}^{-1}$$

10. On a toujours par le même raisonnement  $R_{\text{co}} = \frac{T_{\text{ext}} - T_{\text{air}}}{P_{\text{re}}}$  et

$A = 2H(H+2L)$  donc :

$$R_{\text{co}} = \frac{1}{2KH(H+2L)} = 0,14 \text{ K}\cdot\text{W}^{-1}$$



En réinjectant les résultats de Q8 on trouve :

$$R_{\text{r}} = 1,89 \text{ K}\cdot\text{W}^{-1} \quad \text{et} \quad R_{\text{co}} = 0,17 \text{ K}\cdot\text{W}^{-1}$$

(brebis non tendue) (brebis tendue)

12. On applique le 1<sup>er</sup> principe au système { brebis + eau } pendant  $dt$ , en évolution monotherme et manobare :  $dH = \delta Q$

On est en régime permanent donc l'enthalpie de la brebis est constante, en revanche l'enthalpie de l'eau varie puisque celle qui est perdue par les voies respiratoires est vaporisée :

$$dH = \dot{m} dt \times \Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$$

$$\text{De plus } \delta Q = \underbrace{-\phi dt}_{\text{perdue par transferts thermiques}} + \underbrace{P_{\text{met}} dt}_{\text{chauffage métabolique}} = (P_{\text{met}} - \phi) dt$$

D'où  $P_{\text{met}} = \phi + \dot{m} \Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$ . Or  $\phi = \frac{T_{\text{int}} - T_{\text{air}}}{R_{\text{r}}}$  et donc :

$$P_{\text{met}} = \frac{T_{\text{int}} - T_{\text{air}}}{R_{\text{r}}} + \dot{m} \Delta H_{\text{vap}}^{\circ} = 18,0 \text{ W}$$

2. Après la fonte on remplace  $R_1$  par  $R_2$  et  $\dot{m}$  par  $\dot{m} + \dot{m}'$ :

$$\dot{p}_{mo} = \frac{T_{int} - T_{air}}{R_2} + (\dot{m} + \dot{m}') \Delta H_{vap}^{\circ} = 200 \text{ W}$$

14. On reprend la question 12, on n'est plus en régime permanent:

On a  $dH = \delta Q$  avec:

$$dH = \dot{m} dt \times \Delta H_{vap}^{\circ} + LH^2 \mu c \cdot dT$$

$$\delta Q = - \frac{T(t) - T_{air}}{R_1} dt + \dot{p}_{m} dt$$

D'où: 
$$\dot{p}_{m} = \frac{T - T_{air}}{R_1} + \dot{m} \Delta H_{vap}^{\circ} + LH^2 \mu c \frac{dT}{dt}$$

On soustrait le résultat de Q12 (avec  $T_{int} = T_{eq}$  en Q12):

$$\dot{p}_{m} - \dot{p}_{mo} = \frac{T - T_{air} + T_{eq} - T_{eq}}{R_1} + LH^2 \mu c \frac{dT}{dt}$$

On envoie: 
$$\frac{dT}{dt} + \frac{T - T_{air}}{R_1} \frac{1}{LH^2 \mu c} = \frac{\dot{p}_{m} - \dot{p}_{mo} + \frac{1}{R_1} (T_{eq} - T_0)}{LH^2 \mu c}$$

On obtient bien 
$$\frac{dT}{dt} + \frac{T - T_{air}}{\tau_1} = \frac{T_{eq} - T_{air}}{\tau_1}$$

où  $\tau_1 = LH^2 \mu c R_1$  et  $T_{air} = T_{air}$  et  $T_{eq} = T_{eq}$

15. On a une équation différentielle d'ordre 1 avec  $T(t=0) = T_{eq}$  et  $T(t \rightarrow \infty) = T_{air}$  d'où:

$$T(t) = T_{air} + (T_{eq} - T_{air}) e^{-\frac{t}{\tau_1}}$$

16.  $\tau_1 = LH^2 \mu c R_1 = 1 \times 0,3^2 \times 10^3 \times 4200 = 3,8 \cdot 10^5 \text{ s}$

Soit  $\tau_1 \approx 8 \text{ jours}$

Et  $T_{air} = T_{air} + R_1 (\dot{p}_{m} - \dot{p}_{mo}) + T_{eq} - T_0$   
 $= 17 + 39 - 5$

d'où:  $T_{air} = 51^{\circ} \text{C}$

17. On a en régime stationnaire  $T(t \rightarrow \infty) = T_1 = \theta_{eq}$   
(en cas de confort) donc:

$$\theta_{eq} = T_{air} + R_1 (\dot{q}_m - \dot{q}_{m0}) + \theta_{eq} - T_0$$

Soit: 
$$\dot{q}_m = \dot{q}_{m0} + \frac{T_0 - T_{air}}{R_1}$$

Les valeurs limites de  $\dot{q}_m$  sont donc données par les valeurs limites de  $T_{air}$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{q}_m^{\min} = 12,7 \text{ W} \\ \dot{q}_m^{\max} = 24,9 \text{ W} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{pour } T_{air} = +15^\circ\text{C} \\ \text{pour } T_{air} = -8^\circ\text{C} \end{array}$$

18. Le raisonnement est exactement le même en remplaçant  $R_1$  par  $R_2$  et  $\dot{q}_{m0}$  par  $\dot{q}_{m0}^*$ , donc on obtient la même équation avec:

$$\boxed{\tau_2 = LH^2 \mu c R_2} \quad \text{et} \quad \boxed{T_2 - T_{air} = R_2 (\dot{q}_m - \dot{q}_{m0}^*) + \theta_{eq} - T_0}$$

Alors  $\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{R_2}{R_1} \approx \frac{1}{10}$  . La laine apportait de

l'inertie thermique qui n'est plus présente donc la brique est très sensible aux variations de température. On a, pour  $T_2 = \theta_{eq}$ :

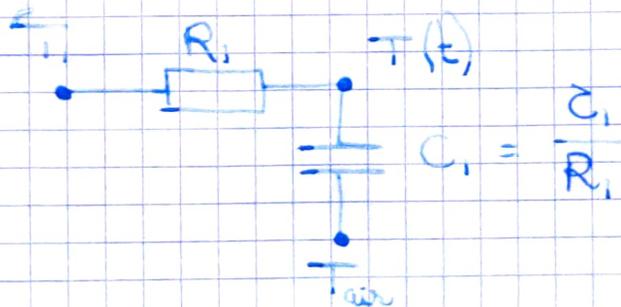
$$T_{air} = T_0 + R_2 (\dot{q}_{m0}^* - \dot{q}_m)$$

En supposant  $\dot{q}_m \geq 12,7 \text{ W}$  on trouve que la brique peut être en situation de confort si:

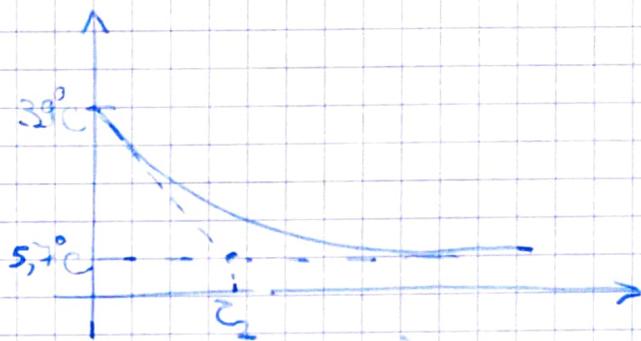
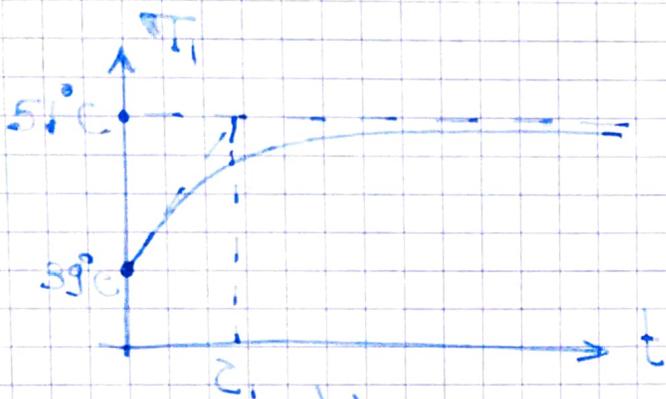
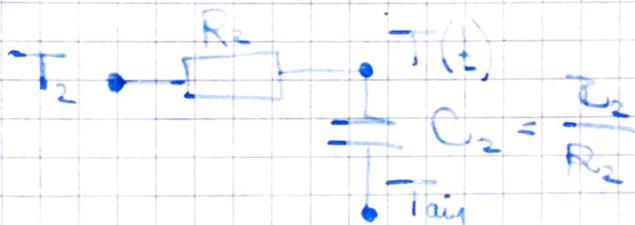
$$\boxed{T_{air} \leq 36,8^\circ\text{C}}$$

19. L'équation différentielle est similaire à celle d'un circuit RC

avec  $\tau = RC$ :

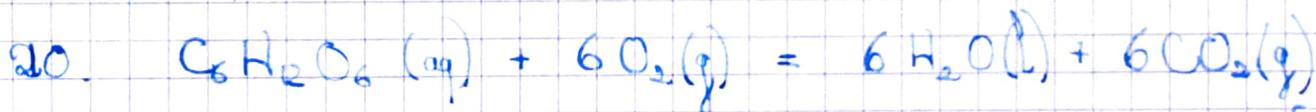


Idem pour la boîte 2:



En régime stationnaire pour la 2<sup>e</sup> boîte (condue):

$$T_2 = T_{\text{air}} + R_2(\rho_{\text{no}} - \rho_{\text{no}}) + \theta_{\text{eq}} - T_0 = 5,7^\circ\text{C}$$



Dans 1L de dioxygène on a  $n_0 = \frac{PV}{RT} = \frac{10^5 \text{ Pa} \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 278 \text{ K}}$

Soit  $n_0 = 0,645 \text{ mol}$  et donc une énergie:

$$E = -n_0 \times \frac{1}{6} \Delta_r H^\circ = \boxed{20,2 \text{ kJ} \cdot \text{L}^{-1}}$$

énergie libérée pour 1 mol de  $\text{O}_2$

La boîte doit dégager 18 W soit  $18 \times 60 = 1080 \text{ J}$  par minute, donc elle doit respirer  $\frac{1080}{20,2 \cdot 10^3}$  litres par minute, soit environ 2L de dioxygène toutes les 20 mn.

21. La surface d'une face avant/arrière est  $H^2$  et celle d'une face latérale est  $H \cdot L = H^2 X$ . La surface totale de la boîte est  $H^2 (4X + 2) = 2(2X + 1) H^2$ . Le gain relatif de surface est:

\* Cas 1:  $\frac{\Delta S}{S} = \frac{-2 \times 5 \times H^2}{12(2X+1) H^2} = -\frac{5}{6(2X+1)} = -11\%$

$$\text{Cas 1}^{\circ}: \frac{\Delta S}{S} = - \frac{2 \times 5 \times n^2 X}{12(2X+1) n^2} = - \frac{5X}{6(2X+1)} = -36\%$$

$$\text{Cas 2}^{\circ}: \frac{\Delta S}{S} = - \frac{2 \times (4n^2 + 3n^2 X)}{12(2X+1) n^2} = - \frac{3X+4}{6(2X+1)} = -30\%$$

$$\text{Cas 2}^{\circ}: \frac{\Delta S}{S} = - \frac{2 \times (3n^2 + 4n^2 X)}{12(2X+1) n^2} = - \frac{4X+3}{6(2X+1)} = -35\%$$

La conductance la plus faible est donc obtenue dans le cas 1<sup>o</sup>

22. Dans cette configuration on peut supposer que  $R_i^{\circ} = F_s \times (1+0,36)$

$$\text{soit } R_i^{\circ} = 2,57 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$$

$$\text{Alors } \left\{ \begin{array}{l} p_m^{\circ} = p_{ms} + \frac{T_0 - T_{air}}{R_i^{\circ}} = 35,0 \text{ W avec regroupement} \\ \text{selon le cas 1}^{\circ} \end{array} \right.$$

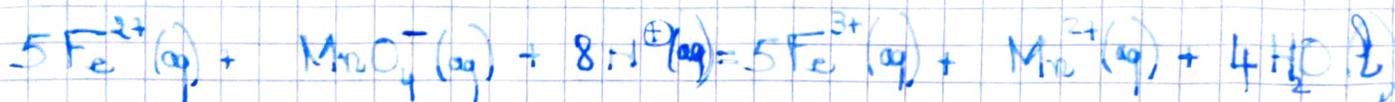
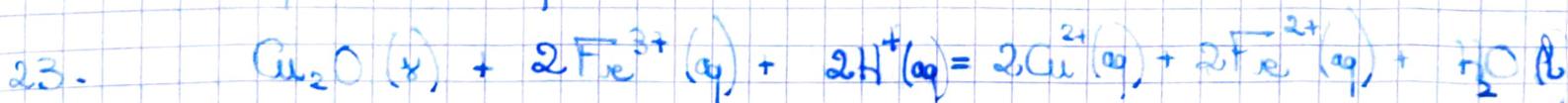
$$\left\{ \begin{array}{l} p_m = p_{ms} + \frac{T_0 - T_{air}}{R_i} = 47,6 \text{ W sans regroupement} \end{array} \right.$$

La diminution relative de métabolisme est :

$$\frac{\Delta p_m}{p_m} = \frac{p_m^{\circ} - p_m}{p_m} = \boxed{-26\%}$$

La brebis du centre vont chauffer plus vite donc elles ont intérêt à changer de place avec celles des extrémités.

## 2 - Composition et qualité du lait de brebis



Dans la 2<sup>e</sup> réaction il y a 5 électrons échangés ainsi :

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} \right) \\ &= E^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^8 [\text{MnO}_4^-]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{Mn}^{2+}]} \right) \end{aligned}$$

Donc:

$$\frac{-5}{0,06} (E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})) = \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{ég}}^5 [\text{Mn}^{2+}]_{\text{ég}}^5 [\text{H}^+]_{\text{ég}}^{0,8}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{ég}}^5 [\text{MnO}_4^-]_{\text{ég}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{ég}}^8} \right)$$

par égalité des potentiels à l'équilibre.

$$= K^\circ(T)$$

On trouve:  $K^\circ(T) = 10^{\frac{-5}{0,06} (E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}))} = \boxed{10^{62}}$

La réaction est bien totale.

24. \* Il faut que le réactif limitant de l'étape 1 soit le lactose, donc il doit y avoir du cuivre (II) (bleu).

\* La solution pourrait changer de concentration rapidement car  $\text{MnO}_4^-$  peut être réduit par l'eau ( $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) > E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ ).  
Donc il faut la préparer au dernier moment.

\*  $\text{Cu}_2\text{O}$  sec pourrait être oxydé par le dioxygène de l'air.

\* Le permanganate reste en solution au moment de l'équivalence, donc la solution prend une couleur rose (violet très dilué).

25. La masse des électrons étant négligeable, la masse de cuivre dans  $\text{Cu}_2\text{O}$  est égale à la masse de  $\text{Cu}^{2+}$  et par ailleurs  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  sont produits en proportions équimolaires:

$$\frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} = n_{\text{Cu}} = n_{\text{Fe}^{2+}} \quad \text{et} \quad \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5} = n_{\text{MnO}_4^-} = C \cdot V_{\text{ég}}$$

D'où:  $\boxed{m_{\text{Cu}} = 5 M_{\text{Cu}} \cdot C \cdot V_{\text{ég}}}$

Pour 48 g de lactose par litre, on prélève 5 mL de lait soit

$$m_{\text{lactose}} = 48 \times 0,005 = 240 \text{ mg} \quad \text{d'où} \quad m_{\text{Cu}} = 67 \text{ mg}$$

$$\text{et} \quad V_{\text{ég}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{5 M_{\text{Cu}} \cdot C} = \frac{0,067}{5 \times 6,35 \times 0,02} = \boxed{10,5 \text{ mL}}$$

26. On ajoute au lait de l'eau, on a une quantité de lactose:

$$n_{\text{lactose}} = \frac{m_{\text{lactose}}}{M_{\text{lactose}}} = \frac{48 \text{ g} \cdot 2' \times 0,010 \text{ L}}{342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

D'où une quantité d'acide lactique max  $n_{\text{AH}}^{\text{max}} = 4 n_{\text{lactose}} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

À l'équivalence  $n_{\text{AH}} = V_{\text{eq}} \times C_{\text{base}}$  d'où:

$$n_{\text{AH}} = 0,0021 \times 0,111 = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

On en déduit:

$n_{\text{AH}} = M_{\text{AH}} \times n_{\text{AH}}$  et la concentration maximale en acide lactique est fonction du volume prélevé,  $V_0 = 10 \text{ mL}$ :

$$C_{\text{acide}} = \frac{M_{\text{AH}} \cdot n_{\text{AH}}}{V_0} = \frac{90 \times 2,3 \cdot 10^{-4}}{0,010} = 2,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = \boxed{2,1^\circ \text{D}}$$

Le lait n'est pas frais car  $C_{\text{acide}} > 18^\circ \text{D}$ .

On voit que la solution a une concentration choisie de telle sorte que on peut obtenir l'acidité en degrés Dornic, simplement en multipliant le volume équivalent par  $V_0$  (volume prélevé en mL),

en effet  $M_{\text{AH}} \times C_{\text{acide}} = 10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

27. Quand le degré vaut  $21^\circ \text{D}$  on a vu qu'on a  $n_{\text{AH}} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  soit  $[\text{AH}] = \frac{n_{\text{AH}}}{V_0} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et donc ceci correspond à la dénaturation de  $\frac{1}{4} n_{\text{lactose}} = \frac{1}{4} n_{\text{AH}} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

ou encore:  $C_{\text{lactose dénat.}} = \frac{n_{\text{lactose}} \cdot M_{\text{lactose}}}{V_0} = \boxed{1,9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}$

Si on laisse tout le lactose se dénaturer on aura alors

$$n_{\text{AH}} = n_{\text{AH}}^{\text{max}} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow [\text{AH}] = 0,56 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{et } C_{\text{acide}} = M_{\text{AH}} [\text{AH}] = 50,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 50,4^\circ \text{D}$$

3 - Bien-être animal. Hygiène et entretien des bogeries.

28. Pour se rapprocher de la configuration du gaz noble le plus proche le chlore doit gagner un électron donc il forme  $\text{Cl}^-$ .  
 En supposant  $\text{no}(\text{H}) = +\text{I}$  et  $\text{no}(\text{O}) = -\text{II}$  dans toutes les espèces on a:

Espèce	$\text{Cl}_2$	$\text{Cl}^-$	$\text{ClO}^-$	$\text{HClO}$
$\text{no}(\text{Cl})$	0	-I	+I	+I

29. Le diagramme de situation du chlore est le suivant en remarquant que  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$  est un couple acide/base:

$\text{no}(\text{Cl})$			On en déduit:	
+I	HClO		A: HClO	B: $\text{Cl}_2$
0		$\text{Cl}_2$		
-I		$\text{Cl}^-$	C: $\text{Cl}^-$	D: $\text{ClO}^-$

À la frontière A/D:  $\text{pH} = \text{pK}_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) + \log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$   
 D'où  $\boxed{\text{pK}_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5}$  = à la frontière

De plus les demi-équations électroniques s'écrivent:

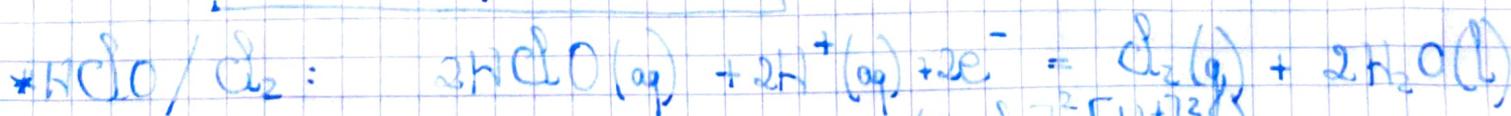


Donc  $E = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{Cl}_2] \cdot \text{C}^\circ}{[\text{Cl}^-]^2} \right)$

À la frontière  $[\text{Cl}_2] = [\text{Cl}^-] = \frac{\text{C}_{\text{totale}}}{2}$  et:

$E = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + 0,03 \log \left( \frac{2\text{C}^\circ}{\text{C}_{\text{totale}}^2} \right) = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + 0,04\text{V}$

D'où  $\boxed{E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,38\text{V}}$



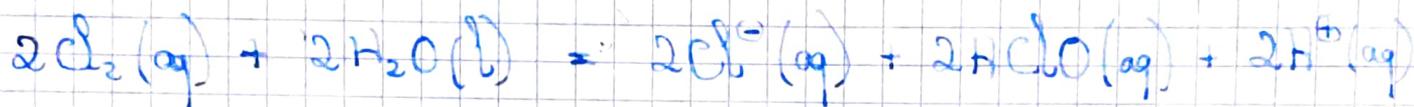
Donc  $E = E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{HClO}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}_2] \cdot \text{C}^\circ \times \text{C}^\circ} \right)$

$$E = E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) - 0,06 \text{ pH} + 0,03 \log \left( \frac{C_{\text{HClO}}}{2C^\circ} \right) \quad \text{à la frontière}$$

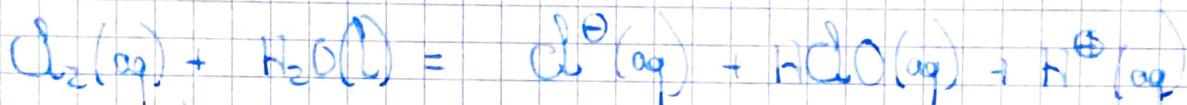
$$= E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) - 0,04 - 0,06 \text{ pH}$$

On en déduit, à pH = 0:  $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = 1,60 \text{ V}$

30. La dismutation s'obtient par soustraction des deux demi-équations écrites en Q29:



ou encore:



L'égalité des potentiels de Nernst évalués en Q29 à l'équilibre s'écrit:

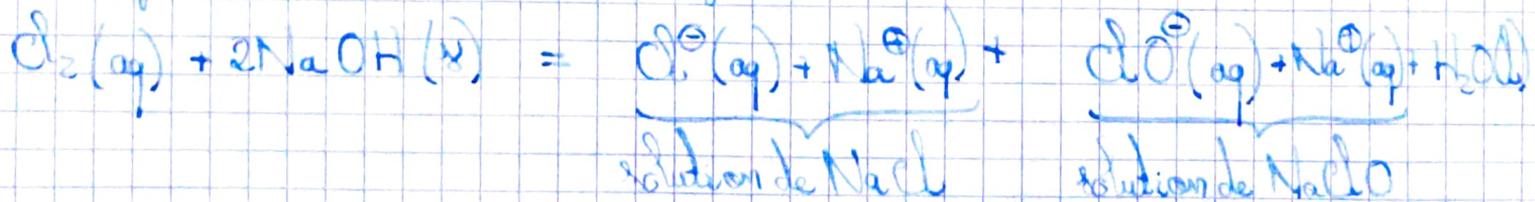
$$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^\ominus) + 0,03 \log \left( \frac{[\text{Cl}_2]_{\text{aq}} \cdot C^\circ}{[\text{Cl}^\ominus]_{\text{aq}}^2} \right) = E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) + 0,03 \log \left( \frac{[\text{HClO}]_{\text{aq}} [\text{H}^\oplus]_{\text{aq}}}{[\text{Cl}_2]_{\text{aq}} \cdot C^\circ} \right)$$

Soit: 
$$0,03 \log \left( \frac{[\text{HClO}]_{\text{aq}} \cdot [\text{H}^\oplus]_{\text{aq}} \cdot [\text{Cl}_2]_{\text{aq}}^2}{[\text{Cl}_2]_{\text{aq}}^2 \cdot C^\circ} \right) = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^\ominus) - E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2)$$

ou encore: 
$$K^\circ(T) = 10^{\frac{E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^\ominus) - E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2)}{0,06}} = 10^{\frac{1,38 - 1,60}{0,06}} = 10^{-3,6}$$

$$K^\circ(T) = 2,2 \cdot 10^{-4}$$

En ajoutant de la soude, on favorise cette réaction:



31. À l'équivalence:  $\frac{1}{\alpha} [\text{H}_2\text{O}_2] \times V = \frac{1}{\alpha'} \times C_1 \times V_{\text{eq}}$  où  $\alpha, \beta$  sont des coefficients stoechiométriques. Ainsi:  $[\text{H}_2\text{O}_2] \propto V_1$ .

(Réaction de titrage:  $\alpha \text{ MnO}_4^- + \beta \text{ H}_2\text{O}_2 + \dots = \dots$ )

Si la réaction est d'ordre 1 de constante de vitesse  $k$ :

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k[\text{H}_2\text{O}_2] \quad \text{donc} \quad v_1'(t) + k v_1(t) = 0$$

$$\text{et} \quad \boxed{v_1(t) = v_1(t=0) e^{-kt}}$$

On trace  $\ln\left(\frac{v_1(t)}{v_1(t=0)}\right)$  en fonction de  $t$ , on trouve bien une droite ( $r^2 = 0,9995$ ) et donc la réaction est d'ordre 1.

32. On a  $\ln\left(\frac{v_1(t)}{v_1(t=0)}\right) = -kt$  avec  $\boxed{k = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}$

Et  $t_{1/2}$  est tel que  $\ln\left(\frac{1}{2}\right) = -k t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 346 \text{ s}$

d'où  $\boxed{t_{1/2} = 5 \text{ min } 46 \text{ s}}$

33. On a par la loi d'Arrhenius  $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$  donc on

en déduit  $\exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right) = 5$  soit :

$$E_a = R \ln(5) \times \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} = \boxed{27,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$
 l'énergie d'activation de la réaction

( $T_1$  et  $T_2$  sont les deux températures mentionnées dans l'énoncé).

## II - Accumulateur au plomb

34. Un atome de plomb contient 82 protons, 82 électrons et  $208 - 82 = 126$  neutrons.

35. Des isotopes sont des atomes ayant le même numéro atomique mais un nombre de masse différent.

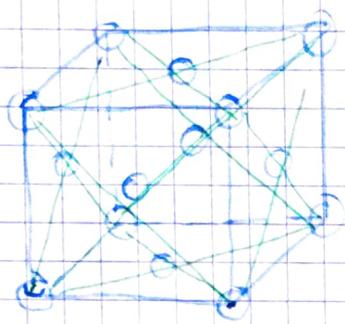
On peut écrire :

$$\begin{cases} x + y = 1 - 0,22 - 0,52 = 0,26 \end{cases}$$

$$\begin{cases} M(\text{Pb}) = x \times 204 + y \times 206 + 0,22 \times 207 + 0,52 \times 208 \text{ en} \end{cases}$$

$g \cdot mol^{-1}$  en supposant que la masse molaire d'un nucléon est  $1 g \cdot mol^{-1}$  et que les fractions données sont des fractions molaires.

36.



La masse volumique est donnée par:

$$\rho = N \times \frac{M(Ps)}{d_n^3 \cdot a^3}$$

où  $N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ , est le nombre d'atomes en propre de la maille.

On trouve  $\rho = \frac{4 \times 0,2042}{6,02 \cdot 10^{23} \times (5 \cdot 10^{-10})^3} = \boxed{1,10 \cdot 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}$

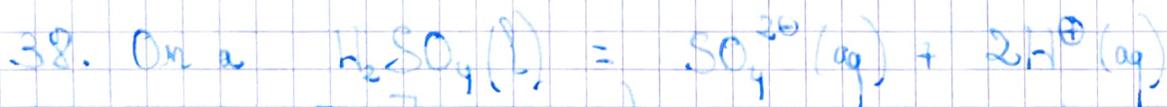
37. On a une concentration en masse de 33% donc  $\frac{1}{3}$  d'acide sulfurique et  $\frac{2}{3}$  d'eau en masse, le volume molaire étant

intensif:  $\frac{1}{\rho_{\text{solution}}} = \frac{1}{3} \times \frac{1}{\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}} + \frac{2}{3} \times \frac{1}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}$

D'où:

$\rho_{\text{solution}} = 1,17 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 1,17 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$  donc dans 1 L de solution on a 1,17 kg en tout, et  $\frac{1}{3} \times 1,17 = 391 \text{ g}$  d'acide sulfurique. Ainsi:

$C = \frac{391 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \boxed{3,99 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$  et on retrouve bien le résultat attendu



D'où  $[\text{H}^+] = 2C$  et:  $\text{pH} = -\log\left(\frac{2C}{C^0}\right) = -\log(8)$

On trouve  $\boxed{\text{pH} = -0,9}$

La solution est tellement acide qu'il y a plus d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  que de molécules d'eau (domaine de prédominance de  $\text{H}_3\text{O}^+$ )

39. À la limite de formation du précipité:

$K_{ps} = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{C^0 \cdot C^0}$  avec  $[\text{SO}_4^{2-}] = C$

Donc  $[Pb^{2+}] = \frac{K_s C^{2-}}{C} = \frac{16 \cdot 10^{-8}}{4} = \boxed{4 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot L^{-1}}$

Au-delà de cette concentration (très faible) le plomb (I) se trouve sous forme de sulfate de plomb  $PbSO_4(s)$ .

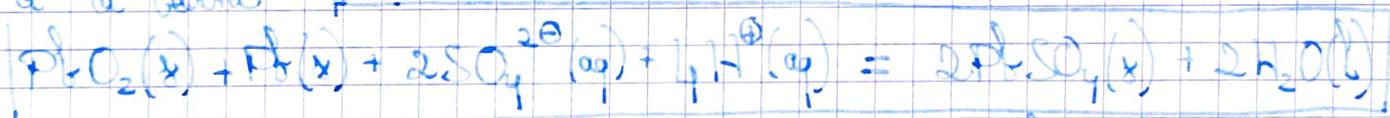
40. À l'anode, c'est le couple  $PbSO_4 / Pb$  qui intervient :



À la cathode, c'est le couple  $PbO_2(s) / PbSO_4(s)$  :



Lors de la décharge on a oxydation à la borne - et réduction à la borne + :



La même réaction se produit dans le sens opposé lors de la recharge.

41. On utilise la loi de Nernst aux deux bornes à l'aide des demi-équations :

$$E_+ = E^\circ(PbO_2 / PbSO_4) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[SO_4^{2-}][H^+]^4}{C^{2,5}} \right)$$

$$= E^\circ(PbO_2 / PbSO_4) + 0,03 \log \left( \frac{C \times (2C)^4}{C^0} \right)$$

$$\boxed{E_+ = 1,78V}$$

$$\text{et } E_- = E^\circ(PbSO_4 / Pb) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{C^0}{[SO_4^{2-}]} \right)$$

$$= E^\circ(PbSO_4 / Pb) + 0,03 \log \left( \frac{C^0}{C} \right)$$

$$\boxed{E_- = -0,37V}$$

$$\text{D'où : } e = E_+ - E_- = 2,15V$$

$$\text{Pour avoir } 12V \text{ il faut } N = \left\lceil \frac{12}{2,15} \right\rceil = \boxed{6 \text{ accumulateurs}}$$

qui doivent être branchés en série.

42. Les couples en jeu sont :

- \* les couples de l'eau  $O_2/H_2O$  et  $H_2O/H_2$
- \* les couples  $PbO_2(x)/PbSO_4(x)$  et  $PbSO_4(x)/Pb(x)$ .

On a donc l'association suivante :

Couple	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Réaction	$Pb \rightarrow PbSO_4$	$PbSO_4 \rightarrow PbO_2$	$H_2O \rightarrow O_2$	$H_2O \rightarrow H_2$	$PbSO_4 \rightarrow Pb$	$PbO_2 \rightarrow PbSO_4$

43. À la décharge, on a les réactions (1) et (6) qui se produisent.

On a alors en lisant sur les courbes :

$$\left. \begin{aligned} E_+ &= E_{(6)}(i = -I_0) = 1,5V \\ E_- &= E_{(1)}(i = +I_0) = -0,2V \end{aligned} \right\} \text{d'où } \boxed{e = 1,7V}$$

44. Par la même méthode mais avec les branches (2) et (5) on trouve  $E_+ = 1,9V$  et  $E_- = -0,5V$  d'où  $\boxed{e = 2,4V}$

Si on augmente trop  $e$  on va produire  $H_2(g)$  et/ou  $O_2(g)$  ce qui risque de mettre la batterie sous pression et de la faire exploser, ce qui n'est pas souhaitable, d'autant plus que le plomb est très toxique.

45. On a alors utilisé une charge  $\frac{1}{2} Q = 20A \cdot h = 20 \times 3600 C$ .

Soit une quantité d'atomes de plomb :  $n_{Pb} = \frac{20 \times 3600}{2F} = 0,37 \text{ mol}$   
nombre d'électrons  $\rightarrow 2F$

D'où  $m = n_{Pb} \times M(Pb) = \boxed{77 g}$  de plomb oxydé.

46. L'énergie est  $E = Q \times U = 10 A \cdot h \times 12V = 480 \text{ Wh}$ .

$$\text{D'où } w = \frac{E}{m} = \frac{480}{9,8} = \boxed{49 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

47.  $Pb(s) + 2H_2O(l) = PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 4e^-$ . C'est une oxydation à la borne +, qui se produit donc lors de la recharge.