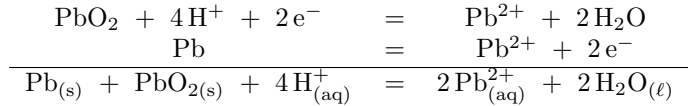


Mines Physique Chimie II MPI

Q01. Pour l'accumulateur fonctionnant en mode générateur, le meilleur oxydant réagit avec le meilleur réducteur. Compte tenu des potentiels standards des couples, PbO_2 est réduit et Pb est oxydé. Les électrons se dirigent donc vers **l'électrode de PbO_2 qui constitue le pôle positif.**

Il vient donc pour les demi-équations aux électrodes et l'équation bilan :



Q02. En exploitant la formule de Nernst, il vient :

$$E = E^\circ_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} + 0,03 \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]} \right) - E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - 0,03 \log ([\text{Pb}^{2+}])$$

$$\Rightarrow E = E^\circ_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} - E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} + 0,03 \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]^2} \right)$$

Avec $E^\circ_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} - E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = 1,82 \text{ V}$, $E = 1,9 \text{ V}$ et $[\text{Pb}^{2+}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, cela impose :

$$0,03 \log ([\text{H}^+]^4) = 0,08 \Rightarrow -0,12 \text{ pH} = 0,08 \Rightarrow \boxed{\text{pH} = -0,67}$$

La solution est particulièrement acide, l'acide sulfurique est un acide fort et il est ici très concentré.

Q03. En positionnant **6 accumulateurs** de force électromotrice de **2 V en série**, on atteint une tension de 12 V.



Les accumulateurs étant en série, l'intensité du courant est la même à travers chacun des accumulateurs, chacun des accumulateurs doit délivrer la charge Q_t , donc $\boxed{Q = Q_t}$.

Les demi-équations montrent que, lors de la réaction, la consommation d'une entité Pb et d'une entité PbO_2 nécessite le passage de deux électrons, en conséquence, pour un accumulateur :

$$Q = Q_t = n_e \mathcal{F} = 2n_{\text{Pb},1} \mathcal{F} = 2n_{\text{PbO}_2,1} \mathcal{F} \Rightarrow n_{\text{Pb},1} = n_{\text{PbO}_2,1} = \frac{Q_t}{2\mathcal{F}}$$

Et donc pour la totalité des 6 accumulateurs : $\boxed{n_{\text{Pb}} = n_{\text{PbO}_2} = \frac{3Q_t}{\mathcal{F}}}$

$$n_{\text{Pb}} = n_{\text{PbO}_2} = \frac{3 \times 65 \times 3,6 \times 10^3}{9,6 \times 10^4} = \frac{3 \times 6,5 \times 3,6}{9,6} \Rightarrow \boxed{n_{\text{Pb}} = n_{\text{PbO}_2} \approx 7 \text{ mol}}$$

Q04. Pour l'eau pure, la concentration en acide est nulle et la densité vaut 1, en conséquence $\boxed{a = 1}$.

$$\text{Pour l'acide pur, } \rho_{\text{acide}} = \frac{m_{\text{acide}}}{V} = \frac{n_{\text{acide}}}{V} \times M_{\text{acide}} = cM_{\text{acide}} \Rightarrow c = \frac{\rho_{\text{acide}}}{M_{\text{acide}}}$$

$$\text{Par ailleurs } \frac{\rho_{\text{acide}}}{\rho_0} = 1 + \frac{\rho_{\text{acide}}}{M_{\text{acide}}} \times b \Rightarrow b = \left(\frac{\rho_{\text{acide}} - \rho_0}{\rho_0} \right) \times \frac{M_{\text{acide}}}{\rho_{\text{acide}}}$$

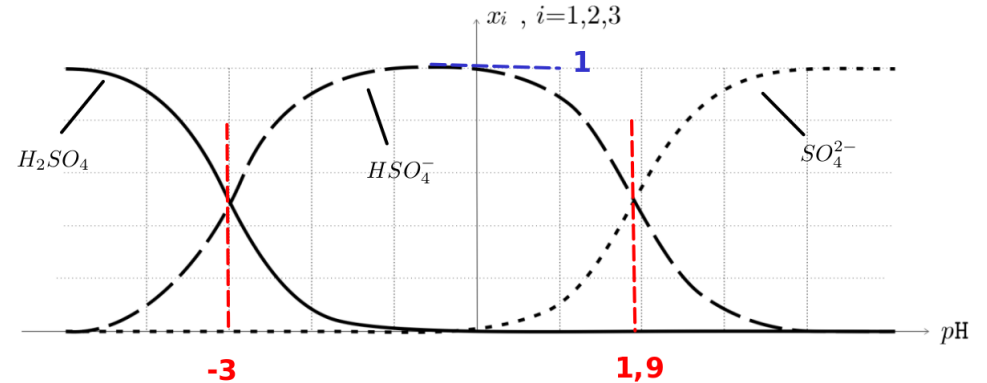
$$b = \frac{0,8 \times 98 \times 10^{-3}}{1,8} \Rightarrow \boxed{b \approx 4,4 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Pour la batterie en bon état :

$$c = \frac{1,3 - 1}{4,4 \times 10^{-2}} = \frac{0,3}{4,4 \times 10^{-2}} \Rightarrow \boxed{c \approx 6,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Ce qui correspond à une solution concentrée en acide sulfurique.

Q05. $K_{a1} = \frac{[\text{HSO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]}, K_{a2} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]}$



Pour un couple acide/base, lorsque les concentrations sont égales, le pH est égal au pK_a du couple, la forme acide étant majoritaire à pH plus faible. Loin des pK_a , la forme majoritaire est ultra-dominante et $x_1 \approx 1$.

Q06. $c = 6,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Cf. question Q04) et $c_m = c \times M$, donc :

$$c_m = 6,8 \times 98 \Rightarrow \boxed{c_m \approx 6,6 \times 10^2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Q07. Des constantes d'équilibre, on déduit :

$$[\text{HSO}_4^-] = [\text{H}_2\text{SO}_4]K_{a1}10^{\text{pH}} \quad \text{et} \quad [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{HSO}_4^-]K_{a2}10^{\text{pH}}$$

La conservation de la matière en élément soufre assure :

$$c = [\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

En combinant ces expressions on en déduit :

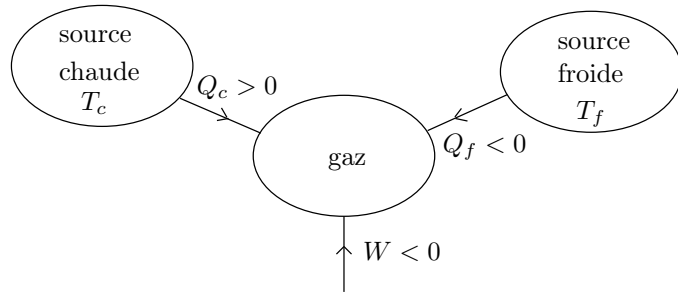
$$x_1 = \frac{1}{1 + K_{a1}10^{pH} + K_{a1}K_{a2}10^{2pH}} \quad ; \quad x_2 = \frac{K_{a1}10^{pH}}{1 + K_{a1}10^{pH} + K_{a1}K_{a2}10^{2pH}}$$

$$x_3 = \frac{K_{a1}K_{a2}10^{2pH}}{1 + K_{a1}10^{pH} + K_{a1}K_{a2}10^{2pH}}$$

Et pour le code Python (on considère que les constantes d'équilibre ont été définies dans le préambule) :

```
def Pred(pH):
    denum=1+Ka1*10**(pH)+Ka1*Ka2*10**(2*pH)
    x1,x2,x3=1/denum,Ka1*10**(pH)/denum,Ka1*Ka2*10**(2*pH)/denum
    return x1,x2,x3
```

Q08. Commençons par représenter un schéma synoptique définissant les différents éléments et les transferts d'énergie :



Pour un moteur, on cherche à optimiser $-W$ tout en payant Q_c , en conséquence $\eta = -W/Q_c$.

Théorème de Carnot : pour une machine ditherme cyclique, le rendement est inférieur ou égal au rendement de la machine cyclique réversible fonctionnant entre les mêmes températures limites.

Démo : dans le cas d'un cycle, le premier principe et le second principe de la thermodynamique appliqués au gaz dans les cylindres conduisent à :

$$0 = \Delta U = W + Q_c + Q_f \quad \text{et} \quad 0 = \Delta S = S_{\text{éch}} + \underbrace{S_{\text{créée}}}_{\geq 0} = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + \underbrace{S_{\text{créée}}}_{\geq 0}$$

La seconde relation se réécrit : $Q_f = -Q_c \frac{T_f}{T_c} - \underbrace{T_f S_{\text{créée}}}_{\leq 0}$.

$$\text{Il vient } \eta = \frac{-W}{Q_c} = \frac{Q_f + Q_c}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} \Rightarrow \boxed{\eta \leq \eta_C = 1 - \frac{T_f}{T_c}}$$

Q09. On note T la durée du parcours. L'énergie mécanique nécessaire vaut $\mathcal{E}_{\text{méca}} = \mathcal{P} \times T$.

Partant d'une énergie délivrée par litre, on multiplie par la consommation par kilomètre pour obtenir l'énergie délivrée par kilomètre. On multiplie enfin par la distance pour obtenir l'énergie délivrée par le carburant durant le parcours :

$$\mathcal{E}_{\text{carb.}} = W_v \times q \times vT = W_v q T v$$

Et donc pour le rendement réel : $\eta_r = \frac{\mathcal{E}_{\text{méca}}}{\mathcal{E}_{\text{carb.}}} \Rightarrow \boxed{\eta_r = \frac{\mathcal{P}}{W_v q v}}$. Il reste à faire l'application numérique en prenant garde aux unités.

$$\eta_r = \frac{1,8 \times 10^4 \times 3600}{3,6 \times 10^7 \times (5,4/100) \times 100} = \frac{1,8}{5,4} \Rightarrow \boxed{\eta_r \approx 0,33}$$

$$\eta_r \leq 1 - \frac{T_f}{T_c} \Leftrightarrow \boxed{T_c \geq \frac{T_f}{1 - \eta_r}}. \text{ A.N. : } T_c \geq \frac{300}{0,67} = \frac{300 \times 3}{2} \Rightarrow \boxed{T_c \geq 4,5 \times 10^2 \text{ K}}.$$

Ce résultat est en accord avec la température réelle de la source chaude équivalente.

Q10. Les première et seconde **lois de Joule** assurent que **l'énergie interne molaire et l'enthalpie molaire d'un gaz parfait ne dépendent que de la température**, en conséquence :

$$C_{Pm} - C_{Vm} = \frac{dH_m}{dT} - \frac{dU_m}{dT} = \frac{d}{dT} (H_m - U_m) = \frac{dPV_m}{dT} = \frac{dRT}{dT} = R$$

En combinant avec $\gamma = C_P/C_V$, il vient :

$$\boxed{C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_P = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}}$$

Q11. Pour une **transformation isentropique** et compte tenu de l'expression de l'entropie molaire d'un **gaz parfait**, il vient :

$$0 = \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + (\gamma - 1) \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) = \ln \left(\frac{TV^{\gamma-1}}{T_0V_0^{\gamma-1}} \right) \Leftrightarrow TV^{\gamma-1} = T_0V_0^{\gamma-1}$$

Et compte tenu de $PV = nRT$, il vient pour la loi de Laplace sur les variables pression-volume : $\boxed{PV^\gamma = P_0V_0^\gamma}$.

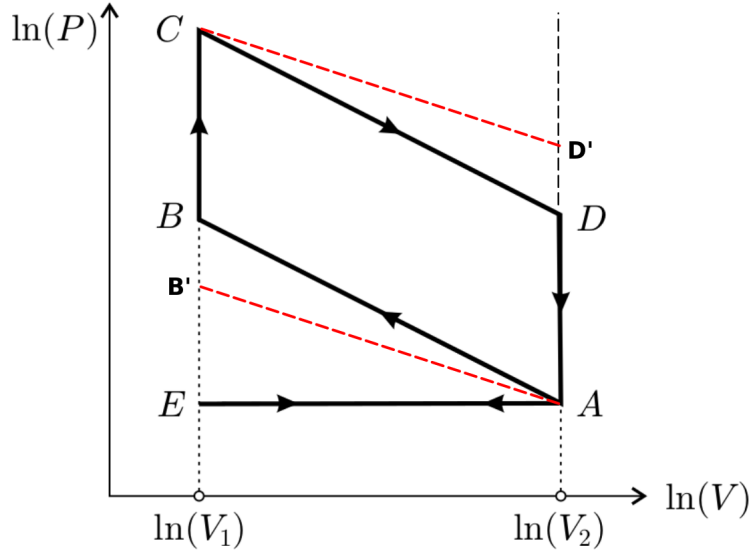
Q12. Pour les transformations AB et CD , évolutions isentropiques d'un gaz parfait, la loi de Laplace s'écrit :

$$PV^\gamma = \text{cste}_1 \Rightarrow \ln(PV^\gamma) = \text{cste}_2 \Rightarrow \ln(P) = -\gamma \ln(V) + \text{cste}_2$$

En conséquence $\boxed{p_{rv} = -\gamma}$.

Q13. Les isothermes d'un gaz parfait vérifient $PV = \text{cste}$. On peut donc reprendre le raisonnement précédent, dans le cas particulier $\gamma = 1$, et donc pour la pente $\boxed{p_{\text{iso}} = -1}$. La pente est moins prononcée en valeur absolue. Les isothermes AB' et CD' sont repré-

sentées en traits pointillés sur la figure suivante.



Q14. Les transformations AB et CD sont des isentropiques que l'on peut assimiler à des **adiabatiques** réversibles, en conséquence $Q_{AB} = Q_{CD} = 0$.

Pour les transformations isochores d'un gaz parfait, l'application du premier principe de la thermodynamique sur les évolutions BC et DA conduit à :

$$Q_{BC} = nC_{Vm}(T_C - T_B) \quad \text{et} \quad Q_{DA} = nC_{Vm}(T_A - T_D)$$

Q_{BC} correspond nécessairement à Q_c et Q_{DA} à Q_f , en conséquence :

$$\eta_{rv} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} \Rightarrow \eta_{rv} = 1 + \frac{T_A - T_D}{T_C - T_B}$$

D'après la loi de Laplace : $T_A V_2^{\gamma-1} = T_B V_1^{\gamma-1}$ et $T_C V_1^{\gamma-1} = T_D V_2^{\gamma-1}$, c'est-à-dire :

$$T_B = T_A \alpha^{\gamma-1} \quad \text{et} \quad T_C = T_D \alpha^{\gamma-1}$$

$$\text{Il vient : } \eta_{rv} = 1 + \frac{T_A - T_D}{T_D \alpha^{\gamma-1} - T_A \alpha^{\gamma-1}} \Rightarrow \eta_{rv} = 1 - \alpha^{1-\gamma}$$

Q15. A.N. : $\eta_{rv} = 1 - 9^{-0,4} \approx 1 - \frac{1}{2,4} \approx \frac{1,4}{2,4} \Rightarrow \eta_{rv} = 0,58$.

Ce rendement est assez élevé pour un moteur thermique, en accord avec le fait d'avoir considéré certaines transformations réversibles.

Q16. Avec $PV = nRT$, il vient :

$$\frac{R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \frac{R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{PV}{P_0 V_0}\right) + R \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \frac{R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{PV^\gamma}{P_0 V_0^\gamma}\right)$$

On peut donc réécrire l'expression de l'entropie du gaz parfait :

$$S(P, V) = S(P_0, V_0) + \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{PV^\gamma}{P_0 V_0^\gamma}\right)$$

La transformation étant adiabatique et non réversible : $\Delta S = S(P, V) - S(P_0, V_0) = \underbrace{S_{\text{éch.}}}_{=0} + S_{\text{créée}} > 0$, en conséquence : $\ln\left(\frac{PV^\gamma}{P_0 V_0^\gamma}\right) > 0$.

La transformation restant représentée par une droite en échelle logarithmique, cela impose $PV^k = P_0 V_0^k$, avec k un coefficient différent de γ et qui est l'opposé de la pente dans le diagramme logarithmique, on en déduit :

$$0 < \ln\left(\frac{PV^\gamma}{P_0 V_0^\gamma}\right) = \ln\left(\frac{V^{\gamma-k}}{V_0^{\gamma-k}}\right) = (\gamma - k) \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = (p' - p_{rv}) \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

Lors de la compression, $V < V_0$, ce qui impose $p'_{\text{comp}} < p_{rv}$. Lors de la détente, $V > V_0$, ce qui impose $p_{rv} < p'_{\text{det}}$.

Q17. On combine les équations de Maxwell dans le vide ($\rho = 0$ et $\vec{j} = \vec{0}$) :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}}\vec{E}) &= \overrightarrow{\text{grad}}\left(\underbrace{\text{div}\vec{E}}_{=0}\right) - \Delta\vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t}(\overrightarrow{\text{rot}}\vec{B}) = -\mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \\ \Rightarrow \Delta\vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} &= \vec{0}. \end{aligned}$$

En reportant la forme de l'OPPM proposée, on obtient la relation de dispersion :

$$k = \frac{\omega}{c} \Rightarrow \frac{2\pi}{\lambda_0} = \frac{2\pi f}{c} \Rightarrow \lambda_0 = c/f$$

Q18. Le champ électrique est une tension par unité de longueur et le vecteur courant électrique est une intensité électrique par unité de surface, en conséquence :

$$[\gamma_0] = \frac{[I/L^2]}{[U/L]} = \left[\frac{I^2}{UI}\right] = \left[\frac{I^2}{\mathcal{E}/T}\right] = \left[\frac{I^2 T L^{-1}}{ML^2 T^{-2}}\right] \Rightarrow [\gamma_0] = I^2 \cdot M^{-1} \cdot T^3 \cdot L^{-3}$$

où l'on a utilisé le fait que le produit d'une tension par une intensité électrique est une puissance et donc une énergie par unité de temps.

τ est une **durée caractéristique**. En passant dans le domaine fréquentiel, on note que la relation proposée prend la forme :

$$\underline{j} = \frac{\gamma_0 \underline{E}}{1 + i\omega\tau}$$