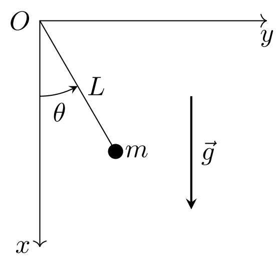
PROBLÈME I

Gravimétrie

Pour déterminer le champ de pesanteur localement, les géophysiciens disposent d'instruments appelés gravimètres. Le premier gravimètre utilisé historiquement a été un pendule.

Partie A : Pendule de Richter

On considère un pendule simple (figure ci-contre) de longueur L et de masse m placé dans le champ de pesanteur $\vec{g}$ uniforme localement. Le référentiel terrestre est considéré comme galiléen et tous les frottements sont négligés.



I.1) Montrer que la mesure de la période T des petites oscillations du pendule permet d'accéder à l'intensité g du champ de pesanteur.

I.2) En 1672 l'astronome Richter part à Cayenne en Guyane avec une horloge à pendule réglée à Paris où $g = 9{,}81\,\mathrm{m\cdot s^{-2}}$. Il s'aperçoit que l'horloge retarde de 2 min 28 s par jour à Cayenne. En déduire l'intensité de la pesanteur à Cayenne.

I.3) Une variation infinitésimale de la pesanteur Δg induit une variation infinitésimale de la période ΔT. En assimilant $\dfrac{\Delta g}{\Delta T}$ à la dérivée $\dfrac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}T}$, montrer que les variations relatives sont liées par la relation $\dfrac{\Delta g}{g} = -2\,\dfrac{\Delta T}{T}$.

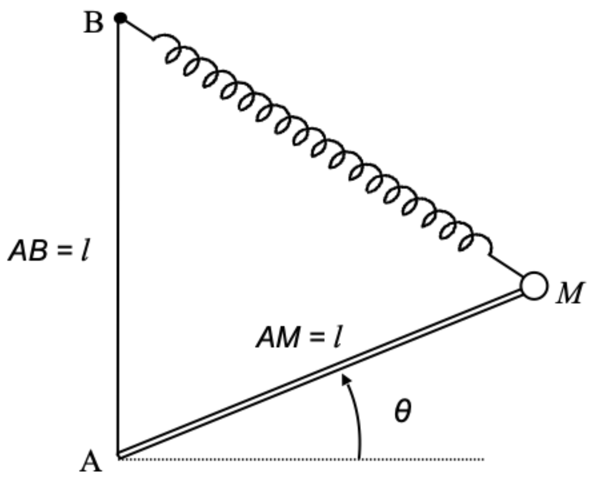
I.4) L'incertitude sur la mesure de g des gravimètres actuels est de $10^{-8}\,\mathrm{m\cdot s^{-2}}$. Avec quelle précision faut-il mesurer la période pour atteindre la même incertitude en utilisant un pendule de longueur $L = 1\,\mathrm{m}$? Commenter.

Partie B : Gravimètre de Lacoste et Romberg

Le gravimètre de Lacoste et Romberg est un gravimètre qui permet de mesurer l'intensité du champ de pesanteur avec une incertitude typique de $10^{-8}\,\mathrm{m\cdot s^{-2}}$. Le gravimètre est logé dans un châssis solidaire du sol. Il est constitué d'un fléau pouvant tourner grâce à une liaison pivot supposée parfaite autour d'un axe horizontal Ax fixe par rapport au châssis (perpendiculaire au plan de la figure). Ce fléau est modélisé par une tige de masse négligeable à l'extrémité de laquelle se trouve un point matériel M de masse m.

Un ressort de constante de raideur k, de **longueur au repos supposée nulle**, est tendu entre un point B du châssis, situé au-dessus de A et sur la même verticale, et le point M.

Les mouvements du point M ont lieu dans le plan vertical de la figure ci-dessous, plan qui passe par les points A et B.



On suppose enfin que les deux longueurs constantes AM et AB sont égales. On pose : $\ell = AB = AM$.

L'inclinaison de la tige est repérée par l'angle θ que fait $\overrightarrow{AM}$ avec l'horizontale.

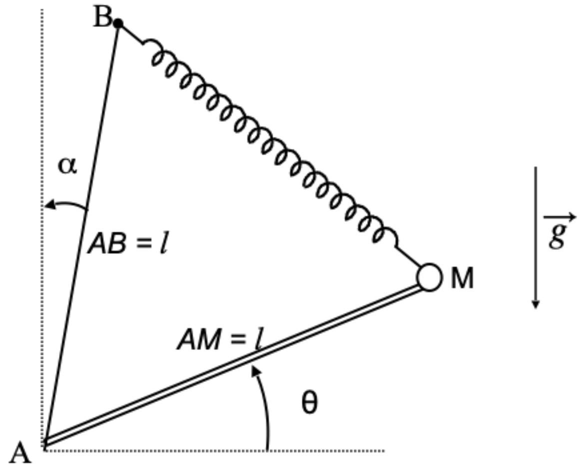
I.5) Le triangle MAB étant isocèle de sommet A, en déduire l'expression de la longueur $L = BM$ du ressort en fonction de ℓ et de l'angle θ.

I.6) Montrer que l'énergie potentielle totale $\mathcal{E}_p(\theta)$, somme des énergies potentielles élastique et de pesanteur, a pour expression : $\mathcal{E}_p(\theta) = (mg\ell - k\ell^2)\sin\theta$.

I.7) Quelle relation entre m, k, ℓ et g doit être vérifiée pour que la position $\theta = 0$ représente une position d'équilibre ?

I.8) Exprimer l'énergie potentielle en fonction de θ lorsque cette relation est vérifiée. Que peut-on alors dire de l'équilibre ?

Lorsqu'on cherche expérimentalement à assurer la condition précédente, on constate en fait que le point M tend à se stabiliser en $\theta = -\dfrac{\pi}{2}$ ou $\theta = \dfrac{\pi}{2}$. Pour éviter ce problème, on incline légèrement vers la droite le support AB ; on note α l'angle constant, positif, que fait la verticale ascendante avec le support AB. AB et AM sont dans le plan vertical de la figure ci-dessous. On a encore : $\ell = AB = AM$. BM est alors fonction de la somme $(\theta + \alpha)$, et de ℓ.



On limite l'étude au domaine $\theta \in \left[-\dfrac{\pi}{2}, \dfrac{\pi}{2} - \alpha\right]$.

I.9) De la même façon que précédemment, trouver quelle relation entre m, k, ℓ, g et α doit être vérifiée pour que la position $\theta = 0$ représente une position d'équilibre.

I.10) Montrer que dans ces conditions l'énergie potentielle se met sous la forme : $\mathcal{E}_p = -mg\ell \tan\alpha \cos\theta$.

I.11) Déterminer dans ces conditions la période propre des petites oscillations autour de la position d'équilibre $\theta = 0$.

I.12) On donne $\ell = 1{,}0\,\text{cm}$; $g = 9{,}81\,\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$; comment doit-on choisir numériquement la valeurs de l'angle α pour obtenir une période propre égale à $10\,\text{s}$?

I.13) Le réglage précédent étant inchangé, le gravimètre est déplacé dans une zone où l'intensité du champ de pesanteur est $g' = g + \Delta g$. Montrer que la nouvelle position d'équilibre θ' est telle que : $\tan\theta' = \dfrac{\Delta g}{g \tan\alpha}$.

I.14) Si le champ de pesanteur varie de $10^{-8}\,\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$, quel est l'ordre de grandeur de θ' ? Commenter.

PROBLÈME II

Accumulateur au plomb

L'accumulateur au plomb a été inventé en 1859 par Gaston Planté. Robuste et bon marché, il peut débiter des courants de très grandes intensités (une centaine d'ampères). C'est pourquoi il est utilisé pour alimenter les démarreurs des moteurs thermiques (voitures et camions). Un élément d'accumulateur est constitué de deux électrodes, l'une en plomb $Pb(s)$, l'autre en plomb recouverte d'oxyde de plomb $PbO_2(s)$. Ces deux électrodes sont immergées dans une solution aqueuse d'acide sulfurique contenant également des ions Pb^{2+}.

Le pH de la solution est supposé être constant et égal à 1, ce qui implique $a(H^+) = 10^{-1}$. La concentration initiale en Pb^{2+} est $c_1 = 1{,}00 \times 10^{-1}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. La masse initiale des électrodes de plomb est $m_{\mathrm{Pb}} = 50{,}0\,\mathrm{g}$ et la masse initiale d'oxyde de plomb recouvrant la seconde électrode est $m_{\mathrm{PbO_2}} = 500\,\mathrm{mg}$. Le volume de la solution est $V = 100\,\mathrm{mL}$. La température est $T = 298\,\mathrm{K}$.

Données :

- potentiels redox standards à 298 K : $E°(\mathrm{PbO_2(s)/Pb^{2+}}) = 1{,}685\,\mathrm{V}$; $E°(\mathrm{Pb^{2+}/Pb(s)}) = -0{,}356\,\mathrm{V}$;
- masses molaires : $M(\mathrm{Pb}) = 207{,}2\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{S}) = 32{,}1\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{O}) = 16{,}0\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{H}) = 1{,}0\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$;
- constante de Faraday : $\mathcal{F} = 9{,}65 \times 10^4\,\mathrm{C \cdot mol^{-1}}$;
- constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314\,\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$;
- $\dfrac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) = 0{,}06\,\mathrm{V}$.

II.1) Donner le nombre d'oxydation du plomb dans les trois espèces présentes dans l'accumulateur.

II.2) Écrire les demi-équations électroniques susceptibles de se produire à chaque électrode. Calculer les potentiels redox correspondants.

II.3) En déduire la polarité et la force électromotrice de la pile que constitue cet accumulateur. Commenter cette valeur sachant qu'une batterie de voiture délivre en général une tension de 12 V.

II.4) En déduire dans quel sens se produisent les réactions aux électrodes lorsque cette pile débite du courant. Montrer que l'équation de la réaction-bilan est :

$$\mathrm{PbO_2(s) + 4\,H^+(aq) + Pb(s) = 2\,Pb^{2+}(aq) + 2\,H_2O(\ell)}.$$

Quel nom porte ce type de réaction ?

II.5) Représenter un schéma de la pile en fonctionnement et indiquer les mouvements de tous les porteurs de charge. Pourquoi n'y a-t-il pas besoin de pont salin dans cette pile ?

II.6) Calculer la valeur de la constante d'équilibre $K°$ de la réaction de fonctionnement de la pile. Commenter.

II.7) Calculer les quantités de matière initiales de toutes les espèces intervenant dans la réaction.

II.8) Déterminer les quantités de matière de toutes les espèces intervenant dans la réaction une fois la réaction terminée. Atteint-on un équilibre pour la réaction ?

II.9) En déduire la charge débitée par la pile jusqu'à son arrêt. Estimer le temps de débit pour que l'accumulateur délivre une centaine d'ampères.

PROBLÈME I

Gravimétrie

Partie A : Pendule de Richter

I.1) Les forces exercées sur la masse sont :

- la tension du fil, de moment nul par rapport à O car sa droite d'action passe par O ;
- le poids $\vec{P} = m\vec{g} = mg\vec{e}_x$. Avec $\overrightarrow{OM} = L\cos(\theta)\vec{e}_x + L\sin(\theta)\vec{e}_y$, le moment du poids par rapport à O est $\overrightarrow{\mathcal{M}}_O(\vec{P}) = \overrightarrow{OM} \wedge \vec{P} = -mgL\sin(\theta)\,\vec{e}_z$.

Le moment cinétique de la masse est $\vec{L}_O(M) = m\overrightarrow{OM} \wedge \vec{v}(M) = mL^2\dot{\theta}\,\vec{e}_z$.

On applique le théorème du moment cinétique : $\dfrac{\mathrm{d}\vec{L}_O(M)}{\mathrm{d}t} = \overrightarrow{\mathcal{M}}_O(\vec{P})$.

En projetant sur $\vec{e}_z$, il vient : $mL^2\ddot{\theta} = -mgL\sin(\theta)$.

Pour des petites oscillations autour de $\theta = 0$, on peut assimiler $\sin(\theta) \approx \theta$. L'équation différentielle prend alors la forme :

$$\ddot{\theta} + \frac{g}{L}\theta = 0$$

C'est un oscillateur harmonique de pulsation propre $\omega_0 = \sqrt{g/L}$ donc de période propre : $T = \dfrac{2\pi}{\omega_0} = 2\pi\sqrt{\dfrac{L}{g}}$ d'où

$$\boxed{g = \frac{4\pi^2 L}{T^2}}$$

Connaissant L, on accède à g en mesurant T.

I.2) L'horloge retarde, donc sa période augmente entre Paris et Cayenne : si un nombre n de périodes dure 1 jour à Paris, le même nombre de périodes dure 1 jour et 2 min 28 s à Cayenne.

Le rapport des périodes est donc $\dfrac{T_C}{T_P} = \dfrac{nT_C}{nT_P} = \dfrac{24 \times 3600 + 2 \times 60 + 28}{24 \times 3600} = 1{,}001\,71$.

Le rapport des intensités du champ de pesanteur vérifie : $\dfrac{g_C}{g_P} = \left(\dfrac{T_C}{T_P}\right)^{-2} = 0{,}9966$.

Pour conclure $\boxed{g_C = 9{,}78\,\mathrm{m \cdot s^{-2}}}$.

I.3) $\dfrac{\Delta g}{\Delta T} \approx \dfrac{g}{T} = -2 \times \dfrac{4\pi^2 L}{T^3} = -2\dfrac{g}{T}$ d'où la relation demandée.

I.4) Alors $\Delta T \approx -\dfrac{T\Delta g}{2g}$. Un pendule de longueur $L = 1\,\mathrm{m}$ a pour période propre $T = 2\,\mathrm{s}$.

Pour atteindre une précision $|\Delta g| = 10^{-8}\,\mathrm{m \cdot s^{-2}}$ la précision sur T doit être $\boxed{|\Delta T| = 1\,\mathrm{ns}}$.

Cela nécessite une horloge d'une précision record, seulement atteignable dans les laboratoires de recherche fondamentale.

Partie B : Gravimètre de Lacoste et Romberg

I.5) Par Al-Kashi : $L^2 = 2\ell^2 - 2\ell^2\cos(\pi/2 - \theta)$ donc $\boxed{L = \sqrt{2\ell^2(1 - \sin\theta)}}$.

I.6) $\mathcal{E}_{pp} = mgz_M = mg\ell\sin\theta$; $\mathcal{E}_{pe} = \dfrac{1}{2}kL^2 = k\ell^2(1 - \sin\theta)$.

L'énergie potentielle totale vaut : $\boxed{\mathcal{E}_p(\theta) = \mathcal{E}_{pp} + \mathcal{E}_{pe} = (mg\ell - k\ell^2)\sin\theta + k\ell^2}$.

L'énergie étant définie à une constante près, on peut suprimer $k\ell^2$ ce qui donne le résultat attendu.

I.7) $\theta = 0$ est une position d'équilibre si $\dfrac{\mathrm{d}\mathcal{E}_p}{\mathrm{d}\theta}(\theta = 0) = 0$. Or $\dfrac{\mathrm{d}\mathcal{E}_p}{\mathrm{d}\theta}(\theta) = (mg\ell - k\ell^2)\cos\theta$. Il faut donc que $mg\ell - k\ell^2 = 0$ c'est-à-dire $\boxed{mg = k\ell}$.

I.8) On a alors $\mathcal{E}_p = 0$ pour tout angle θ. L'équilibre est **indifférencié** et ne se fait pas pour un angle donné.

I.9) La modification porte sur L : θ est remplacé par $\theta+\alpha$. On obtient alors $\mathcal{E}_{pe} = \dfrac{1}{2}kL^2 = k\ell^2 - k\ell^2\sin(\theta+\alpha) = k\ell^2 - k\ell^2\cos\alpha\sin\theta - k\ell^2\sin\alpha\cos\theta$. L'énergie potentielle totale vaut alors, en supprimant $k\ell^2$ comme précédemment :

$$\boxed{\mathcal{E}_p = (mg\ell - k\ell^2\cos\alpha)\sin\theta - k\ell^2\sin\alpha\cos\theta}$$

$\dfrac{\mathrm{d}\mathcal{E}_p}{\mathrm{d}\theta}(\theta) = (mg\ell - k\ell^2\cos\alpha)\cos\theta + k\ell^2\sin\alpha\sin\theta$ donc $\dfrac{\mathrm{d}\mathcal{E}_p}{\mathrm{d}\theta}(\theta=0) = mg\ell - k\ell^2\cos\alpha$.
$\theta=0$ est une position d'équilibre si $\boxed{mg = k\ell\cos\alpha}$.

I.10) On a alors effectivement $\mathcal{E}_p = -k\ell^2\sin\alpha\cos\theta = -mg\ell\tan\alpha\,\cos\theta$.

I.11) La liaison pivot étant parfaite, il n'y a pas de forces non conservatives exercées sur le fléau. En appliquant le théorème de la puissance mécanique, on a donc $\dfrac{\mathrm{d}\mathcal{E}_m}{\mathrm{d}t} = 0$.
Or $\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_p = \dfrac{1}{2}m\ell^2\dot\theta^2 - mg\ell\tan\alpha\,\cos\theta$. Il vient : $m\ell^2\dot\theta\ddot\theta + mg\ell\,\tan\alpha\,\sin(\theta)\dot\theta = 0$.
Pour des petits angles l'équation différentielle se met sous la forme : $\ddot\theta + \dfrac{g}{\ell}\tan\alpha\,\theta = 0$.

C'est un oscillateur harmonique, de pulsation propre $\omega_0 = \sqrt{\dfrac{g}{\ell}\tan\alpha}$ donc de période propre : $\boxed{T_0 = \dfrac{2\pi}{\omega_0} = 2\pi\sqrt{\dfrac{\ell}{g\tan\alpha}}}$.

I.12) $\tan\alpha = \dfrac{4\pi^2\ell}{gT_0^2} = 4{,}0\times10^{-4}$ donc $\boxed{\alpha = 4{,}0\times10^{-4}\,\mathrm{rad} = 1{,}4'}$.

I.13) En reprenant l'expression de $\dfrac{\mathrm{d}\mathcal{E}_p}{\mathrm{d}\theta}$ où l'on remplace g par g', la position d'équilibre vérifie :

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{E}_p}{\mathrm{d}\theta}(\theta') = (mg'\ell - k\ell^2\cos\alpha)\cos\theta' + k\ell^2\sin\alpha\sin\theta' = 0$$

En remplaçant $mg = k\ell\cos\alpha$ dans l'équation, il vient : $(g'/g - 1)\cos\alpha\cos\theta' + \sin\alpha\sin\theta' = 0$ d'où $\boxed{\tan\theta' = -\dfrac{\Delta g}{g\tan\alpha}}$ qui est la relation demandée.

I.14) Avec $g = 9{,}81\,\mathrm{m\cdot s^{-2}}$ et $\tan\alpha = 4{,}0\times10^{-4}$, on obtient $\tan\theta' = 2{,}5\times10^{-6}$ soit $\boxed{\theta' = 2{,}5\times10^{-6}\,\mathrm{rad} = 0{,}5''}$. C'est un angle infime mais que l'on peut mesurer à l'aide de méthodes optiques.

PROBLÈME II

Accumulateur au plomb

II.1) Pb : 0 ; Pb^{2+} : II ; PbO_2 : IV.

II.2) À l'électrode en plomb, le couple mis en jeu est Pb^{2+}/Pb dont l'oxydation a pour demi-équation :

$$\boxed{\mathrm{Pb(s)} = \mathrm{Pb^{2+}(aq)} + 2\,e^-}$$

D'après la formule de Nernst :

$$\boxed{E_{\mathrm{Pb}} = E^\circ(\mathrm{Pb^{2+}/Pb(s)}) + \frac{RT}{2\mathcal{F}}\ln\left(\frac{a(\mathrm{Pb^{2+}})}{a(\mathrm{Pb})}\right) = E^\circ(\mathrm{Pb^{2+}/Pb(s)}) + \frac{RT\ln(10)}{2\mathcal{F}}\log\left(\frac{c_1}{C^\circ}\right) = -0{,}386\,\mathrm{V}}$$

À l'électrode recouverte de PbO_2, le couple mis en jeu est PbO_2/Pb^{2+} dont l'oxydation a pour demi-équation :

$$\mathrm{Pb^{2+}(aq)} + 2\,\mathrm{H_2O}(\ell) = \mathrm{PbO_2(s)} + 4\,\mathrm{H^+(aq)} + 2\,e^-$$

Le potentiel redox vaut :

$$\boxed{E_{\mathrm{PbO_2}} = E^\circ(\mathrm{PbO_2(s)/Pb^{2+}}) + \frac{RT}{2\mathcal{F}}\ln\left(\frac{a(\mathrm{PbO_2})a(\mathrm{H^+})^4}{a(\mathrm{Pb^{2+}})a(\mathrm{H_2O})^2}\right) = E^\circ(\mathrm{PbO_2(s)/Pb^{2+}}) + \frac{RT\ln(10)}{2\mathcal{F}}\log\left(\frac{a(\mathrm{H^+})^4 c^\circ}{c_1}\right) = 1{,}595\,\mathrm{V}}$$

II.3) $E_{\mathrm{PbO_2}} > E_{\mathrm{Pb}}$ donc l'électrode recouverte de PbO_2 constitue le pôle positif de la pile, et celle en plomb le pôle négatif.

La force électromotrice vaut $\boxed{e = E_\oplus - E_\ominus = 1{,}981\,\mathrm{V}}$, soit quasiment 2 V. Il faut placer 6 de ces cellules en série pour atteindre une tension totale de 12 V.

II.4) Au pôle $\oplus$, les électrons arrivent depuis le circuit extérieur et sont consommés par la **réduction de** $\mathbf{PbO_2}$: $\mathrm{PbO_2(s)} + 4\,\mathrm{H^+(aq)} + 2\,e^- = \mathrm{Pb^{2+}(aq)} + 2\,\mathrm{H_2O}(\ell)$.

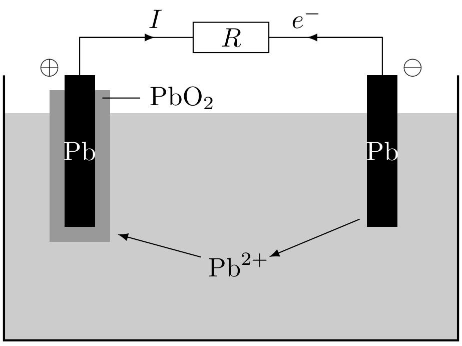
Au pôle $\ominus$, les électrons partent dans le circuit extérieur et sont produit par l'**oxydation de Pb** : $\mathrm{Pb(s)} = \mathrm{Pb^{2+}(aq)} + 2\,e^-$.

En combinant membre à membre ces équations, deux électrons sont transférés lors d'une réaction d'oxydo-réduction d'équation-bilan :

$$\mathrm{PbO_2(s)} + 4\,\mathrm{H^+(aq)} + \mathrm{Pb(s)} = 2\,\mathrm{Pb^{2+}(aq)} + 2\,\mathrm{H_2O}(\ell).$$

Puisque le produit est le même pour les deux demi-équations, il s'agit d'une **médiamutation**.

II.5) Les réactifs étant les électrodes, ils ne sont pas en contact donc le transfert d'électrons ne peut pas se faire directement. Il n'est donc pas nécessaire de les placer dans des demi-piles séparées.



II.6) $\boxed{K^\circ = 10^{\frac{2}{0{,}06}(E^\circ(\mathrm{PbO_2(s)/Pb^{2+}}) - E^\circ(\mathrm{Pb^{2+}/Pb(s)}))} = 1\times10^{68}}$. La réaction est probablement quasi-totale.

II.7) $\boxed{n_i(\mathrm{PbO_2}) = \frac{m_{\mathrm{PbO_2}}}{M(\mathrm{Pb}) + 2M(\mathrm{O})} = 2{,}09\times10^{-3}\,\mathrm{mol}}$; $\boxed{n_i(Pb) = \frac{m_{\mathrm{Pb}}}{M(\mathrm{Pb})} = 0{,}241\,\mathrm{mol}}$; $\boxed{n_i(\mathrm{H^+}) = [\mathrm{H^+}]V = 1\times10^{-2}\,\mathrm{mol}}$ et $\boxed{n_i(\mathrm{Pb^{2+}}) = c_1 V = 1\times10^{-2}\,\mathrm{mol}}$.

II.8) Le réactif limitant est PbO_2 donc l'avancement final est $\xi_f \approx n_i(\mathrm{PbO_2})$.

On en déduit $\boxed{n_f(Pb) = n_i(\mathrm{Pb}) - \xi_f = 0{,}239\,\mathrm{mol}}$, $\boxed{n_f(\mathrm{H^+}) = n_i(\mathrm{H^+}) - 4\,\xi_f = 1{,}64 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}}$ et $\boxed{n_f(\mathrm{Pb^{2+}}) = n_i(\mathrm{Pb^{2+}}) + 2\,\xi_f = 2{,}42 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}}$.

Supposons que l'on atteint un équilibre, c'est-à-dire qu'il reste un petit peu de réactif limitant. Comme il est solide, son actitivité vaudra 1.

Le quotient de réaction atteint sera : $Q_f = \dfrac{a_f(\mathrm{Pb^{2+}})^2 a_f(\mathrm{H_2O})^2}{a_f(\mathrm{PbO_2}) a_f(\mathrm{Pb}) a_f(\mathrm{H^+})^4} = \dfrac{n_f(\mathrm{Pb^{2+}})^2 C^\circ V^2}{n_f(\mathrm{H^+})^4} = 81$ qui reste très inférieur à K°.

L'équilibre n'est donc pas atteint et notre hypothèse est alors invalide.

La réaction est donc **totale**, le réactif limitant a complètement disparu.

II.9) Pour chaque PbO_2 consommé, deux électrons sont transférés via le circuit électrique. La quantité totale d'électrons transférés est $\boxed{n(e^-) = 2n_i(\mathrm{PbO_2}) = 4{,}18 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}}$.

La charge débitée par la pile vaut $\boxed{Q = n(e^-)\mathcal{F} = 403\,\mathrm{C}}$.

$Q = I\Delta t$ donc $\boxed{\Delta t = Q/I \approx 4\,\mathrm{s}}$. Cela suffit au démarrage.