

Physique : télémétrie par ultrasons (E3A PSI 2016)

1 Célérité de l'onde ultrasonore

1. Une masse m de gaz peut s'écrire $m = nM_a = \mu_0 V$,
d'où $p = \frac{nRT_0}{V} = \frac{\mu_0 RT_0}{M_a}$. La pression de l'air s'écrit

$$p = \frac{\mu_0 RT_0}{M_a}.$$

Avec $p = P_0 + p_1$, on a

$$P_0 + p_1 = (\mu_0 + \mu_1) \frac{RT_0}{M_a}.$$

Négliger p_1 devant P_0 revient donc à écrire

$$\mu_1 \frac{RT_0}{M_a} \ll \mu_0 \frac{RT_0}{M_a}$$

soit $\mu_1 \ll \mu_0$.

Bilan de masse

2. La masse présente dans le volume $d\tau$ à l'instant t s'écrit

$$dm(t) = \mu(x, t) d\tau.$$

La masse présente dans le volume $d\tau$ à l'instant $t + dt$ s'écrit

$$dm(t + dt) = \mu(x, t + dt) d\tau.$$

3. La masse entrant dans $d\tau$ pendant la durée dt par la surface située en x s'écrit

$$\delta m_e = \mu(x, t) v(x, t) S dt.$$

La masse sortant de $d\tau$ pendant la durée dt par la surface située en $x + dx$ s'écrit

$$\delta m_s = \mu(x + dx, t) v(x + dx, t) S dt.$$

4. Le bilan de masse s'écrit

$$dm(t + dt) - dm(t) = \delta m_e - \delta m_s,$$

soit

$$[\mu(x, t + dt) - \mu(x, t)] d\tau = [\mu(x, t) v(x, t) - \mu(x + dx, t) v(x + dx, t)] S dt$$

qui se linéarise selon

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} dt d\tau = -\frac{\partial(\mu v_1)}{\partial x} S dx dt,$$

soit comme $d\tau = S dx$

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} = -\frac{\partial(\mu v_1)}{\partial x}.$$

On a d'une part

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} = \frac{\partial[\mu_0 + \mu_1(x, t)]}{\partial t} = \frac{\partial \mu_1}{\partial t}.$$

D'autre part au premier ordre

$$\frac{\partial(\mu v)}{\partial x} = \frac{\partial([\mu_0 + \mu_1] v_1)}{\partial x} = \mu_0 \frac{\partial v}{\partial x}$$

le terme $\mu_1 v_1$ étant d'ordre deux.

On obtient finalement

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial t} + \mu_0 \frac{\partial v_1}{\partial x} = 0. \quad (R1)$$

Équation du mouvement

5. Dans le cas unidimensionnel, on a

$$\mu \frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial x}.$$

Dans le cadre de l'approximation acoustique, on a

$$(\mu_0 + \mu_1) \frac{\partial v_1}{\partial t} = -\frac{\partial P_0 + p_1}{\partial x}.$$

En négligeant le terme $\mu_1 \frac{\partial v_1}{\partial t}$ d'ordre deux, on obtient

$$\mu_0 \frac{\partial v_1}{\partial t} = -\frac{\partial p_1}{\partial x}. \quad (R2)$$

Évolution isentropique

6. La température (comme tous les paramètres intensifs caractérisant l'air) évolue sur une longueur caractéristique λ , longueur d'onde de l'onde sonore. L'évolution est isotherme si la conduction thermique permet d'uniformiser la température sur la longueur λ pendant une période.

On a $\lambda = \frac{c}{f}$; si f n'est pas trop élevé, la longueur d'onde est « assez grande »; le transfert thermique n'est efficace que sur des courtes distances. Il est donc raisonnable d'envisager qu'il ne saurait uniformiser la température; nous pouvons même négliger ce transfert thermique, ce qui conduit à considérer l'évolution adiabatique et réversible, donc isentropique.

7. On peut considérer, pour l'évolution isentropique, que μ_1 représente la variation de μ et p_1 la variation de P , soit

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_S = \frac{\mu_1}{p_1}.$$

On a donc

$$\chi_S = \frac{1}{\mu} \frac{\mu_1}{p_1} = \frac{1}{\mu_0 + \mu_1} \frac{\mu_1}{p_1},$$

soit

$$\mu_1 = (\mu_0 + \mu_1) \chi_S p_1.$$

En se limitant au premier ordre, on obtient

$$\mu_1 = \mu_0 \chi_S p_1. \quad (\text{R3})$$

Équation de propagation

8. Des relations (R1) et (R3) on déduit

$$\mu_0 \chi_S \frac{\partial p_1}{\partial t} = -\mu_0 \frac{\partial v_1}{\partial x}$$

soit

$$\frac{\partial v_1}{\partial x} = -\chi_S \frac{\partial p_1}{\partial t}.$$

On peut donc écrire

$$\frac{\partial^2 v_1}{\partial t \partial x} = -\chi_S \frac{\partial^2 p_1}{\partial t^2}.$$

De (R2) on déduit

$$\frac{\partial^2 v_1}{\partial x \partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2}.$$

Avec le théorème de Schwarz, on a

$$-\chi_S \frac{\partial p_1}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2},$$

soit

$$\frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2} - \mu_0 \chi_S \frac{\partial^2 p_1}{\partial t^2} = 0$$

La surpression p_1 vérifie l'équation de d'Alembert à une dimension

$$\frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p_1}{\partial t^2} = 0 \quad \text{avec} \quad \mu_0 = \frac{1}{\mu_0 \chi_S}.$$

9. L'évolution isentropique d'un gaz parfait suit la loi de Laplace

$$P \mu^{-\gamma} = \text{cte}.$$

La différentielle logarithmique de cette relation donne

$$\frac{dP}{P} - \gamma \frac{d\mu}{\mu} = 0,$$

soit

$$\frac{d\mu}{dP} = \frac{\mu}{\gamma P}.$$

pour une évolution isentropique. On a donc

$$\chi_S = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_S = \frac{1}{\gamma P}.$$

On a donc

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \chi_S}} = \sqrt{\frac{\gamma P}{\mu_0}} = \sqrt{\frac{\gamma P_0}{\mu_0}}$$

au premier ordre. Comme $\frac{P_0}{\mu_0} = \frac{RT_0}{M_a}$, on en déduit

$$c(T_0) = \sqrt{\frac{\gamma RT_0}{M_a}}.$$

2 Réflexion de l'onde ultrasonore

10. La pression est continue à l'interface.

On a donc

$$\underline{p}_i(0, t) + \underline{p}_r(0, t) = \underline{p}_t(0, t),$$

soit

$$p_{i0} e^{j\omega_0 t} + p_{r0} e^{j\omega_0 t} = p_{t0} e^{j\omega_0 t},$$

d'où après simplification

$$p_{i0} + p_{r0} = p_{t0}. \quad (1)$$

11. La vitesse est continue à l'interface.

On a donc

$$\underline{v}_i(0, t) + \underline{v}_r(0, t) = \underline{v}_t(0, t),$$

soit

$$v_{i0} e^{j\omega_0 t} + v_{r0} e^{j\omega_0 t} = v_{t0} e^{j\omega_0 t},$$

d'où après simplification

$$v_{i0} + v_{r0} = v_{t0}. \quad (2)$$

12. La relation (1) s'écrit

$$Z_1 v_{i0} - Z_1 v_{r0} = Z_2 v_{t0}.$$

En écrivant (2) sous la forme

$$Z_2 v_{i0} + Z_2 v_{r0} = Z_2 v_{t0}$$

on en déduit

$$(Z_1 - Z_2) v_{i0} - (Z_1 + Z_2) v_{r0} = 0$$

et le coefficient de réflexion $r = v_{r0} / v_{i0}$ s'écrit

$$r = \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2}.$$

En écrivant (2) sous la forme

$$Z_1 v_{i0} + Z_1 v_{r0} = Z_1 v_{t0}$$

on en déduit

$$2Z_1 v_{i0} = (Z_1 + Z_2) v_{t0}$$

et le coefficient de transmission $t = v_{t0} / v_{i0}$ s'écrit

$$t = \frac{2Z_1}{Z_1 + Z_2}.$$

13. Le vecteur de Poynting $\vec{\Pi}$ est le **vecteur densité de courant énergétique** : le flux de $\vec{\Pi}$ à travers une surface donne la **puissance sonore rayonnée à travers cette surface**.

Il s'exprime en $\boxed{\text{W} \cdot \text{m}^{-2}}$.

14. Avec

$$\underline{p}_i(x, t) = Z_1 v_{i0} \exp[j(\omega_0 t - k_i x)]$$

et

$$\underline{v}_i(x, t) = v_{i0} \exp[j(\omega_0 t - k_i x)] \vec{e}_x$$

on obtient

$$\begin{aligned} \vec{\Pi}_i &= Z_1 v_{i0} \exp[-j(\omega_0 t - k_i x)] \cdot v_{i0} \exp[j(\omega_0 t - k_i x)] \vec{e}_x \\ &= Z_1 v_{i0}^2 \vec{e}_x \end{aligned}$$

d'où

$$\|\langle \vec{\Pi}_i \rangle\| = \left\| \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{\Pi}_i) \right\| = \frac{1}{2} Z_1 v_{i0}^2.$$

De même, avec

$$\underline{p}_r(x, t) = -Z_1 v_{r0} \exp[j(\omega_0 t + k_r x)]$$

et

$$\underline{v}_r(x, t) = v_{r0} \exp[j(\omega_0 t + k_r x)] \vec{e}_x$$

on obtient

$$\begin{aligned} \vec{\Pi}_r &= -Z_1 v_{r0} \exp[-j(\omega_0 t + k_r x)] \cdot v_{r0} \exp[j(\omega_0 t + k_r x)] \vec{e}_x \\ &= -Z_1 v_{r0}^2 \vec{e}_x \end{aligned}$$

d'où

$$\|\langle \vec{\Pi}_r \rangle\| = \left\| \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{\Pi}_r) \right\| = \frac{1}{2} Z_1 v_{r0}^2.$$

On en déduit

$$R = \frac{\|\langle \vec{\Pi}_r \rangle\|}{\|\langle \vec{\Pi}_i \rangle\|} = \frac{v_{r0}^2}{v_{i0}^2} = r^2$$

soit

$$\boxed{R = \left(\frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2} \right)^2}.$$

Avec

$$\underline{p}_t(x, t) = Z_2 v_{t0} \exp[j(\omega_0 t - k_t x)]$$

et

$$\underline{v}_t(x, t) = v_{t0} \exp[j(\omega_0 t - k_t x)] \vec{e}_x$$

on obtient

$$\begin{aligned} \vec{\Pi}_t &= Z_2 v_{t0} \exp[-j(\omega_0 t - k_t x)] \cdot v_{t0} \exp[j(\omega_0 t - k_t x)] \vec{e}_x \\ &= Z_2 v_{t0}^2 \vec{e}_x \end{aligned}$$

d'où

$$\|\langle \vec{\Pi}_t \rangle\| = \left\| \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{\Pi}_t) \right\| = \frac{1}{2} Z_2 v_{t0}^2.$$

On en déduit

$$T = \frac{\|\langle \vec{\Pi}_t \rangle\|}{\|\langle \vec{\Pi}_i \rangle\|} = \frac{Z_2 v_{t0}^2}{Z_1 v_{i0}^2} = \frac{Z_2}{Z_1} t^2$$

soit

$$\boxed{T = \frac{4Z_1 Z_2}{(Z_1 + Z_2)^2}}.$$

15. On calcule

$$\begin{aligned} R+T &= \frac{(Z_1 - Z_2)^2 + 4Z_1 Z_2}{(Z_1 + Z_2)^2} = \frac{Z_1^2 + Z_2^2 - 2Z_1 Z_2 + 4Z_1 Z_2}{(Z_1 + Z_2)^2} \\ &= \frac{(Z_1 + Z_2)^2}{(Z_1 + Z_2)^2} \end{aligned}$$

soit $\boxed{R+T=1}$.

Cette relation traduit la **conservation de la puissance sonore à l'interface** : elle est soit réfléchi, soit transmise.

16. Le robot détecte d'autant plus facilement un obstacle que l'onde réfléchi a une puissance suffisante, c'est-à-dire que R est grand, donc que T est petit ($R+T=1$). Le milieu le moins bien détecté sera celui présentant la plus faible valeur de R , donc la plus forte valeur de T .

D'après la courbe donnée, le coefficient de transmission est d'autant plus élevé que les impédances des deux milieux sont proches. Le milieu ayant l'impédance la plus proche de celle de l'air est le polystyrène expansé.

3 Détection d'un obstacle mobile

Effet Doppler

17. On écrit que $\underline{v}_i(x, t)$ vérifie l'équation de d'Alembert :

$$-k_{i0}^2 + \frac{\omega_0^2}{c^2} = 0$$

d'où

$$\boxed{k_i = \frac{\omega_0}{c}}.$$

De même $\underline{v}_r(x, t)$ vérifie l'équation de d'Alembert :

$$-k_{r0}^2 + \frac{\omega_r^2}{c^2} = 0$$

d'où

$$\boxed{k_r = \frac{\omega_r}{c}}.$$

18. L'onde acoustique est la superposition de l'onde incidente et de l'onde réfléchi. En notant x_p la position de l'obstacle, la vitesse de la particule de fluide est, en projection selon \vec{e}_x

$$\underline{v}(x_p) = \underline{v}_i(x_p) + \underline{v}_r(x_p),$$

soit comme $x_p = -Vt$

$$\underline{v}(x_p) = v_{i0} \exp[j(\omega_0 t + k_i V t)] + v_{r0} \exp[j(\omega_r t - k_r V t)].$$

La condition $\underline{v}(x_p) = 0$ s'écrit alors

$$v_{r0} \exp[j(\omega_r t - k_r V t)] = -v_{i0} \exp[j(\omega_0 t + k_i V t)]$$

soit

$$v_{r0} e^{[j(\omega_r - k_r V)t]} = -v_{i0} e^{[j(\omega_0 + k_i V)t]} \quad \forall t.$$

Les pulsations des deux termes doivent donc être égales, soit

$$\boxed{\omega_r - k_r V = \omega_0 + k_i V}.$$

19. Avec les relations établies à la question 17, le résultat précédent s'écrit

$$\omega_r - \frac{\omega_r}{c} V = \omega_0 + \frac{\omega_0}{c} V$$

soit

$$\omega_r \left(1 - \frac{V}{c}\right) = \omega_0 \left(1 + \frac{V}{c}\right).$$

On en déduit

$$\omega_r = \omega_0 \frac{1 + \frac{V}{c}}{1 - \frac{V}{c}}.$$

20. La vitesse

$$V = 3,6 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1} = 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

est telle que $\frac{V}{c} \ll 1$. On peut donc linéariser

$$\frac{1}{1 - \frac{V}{c}} \approx \left(1 + \frac{V}{c}\right)$$

d'où

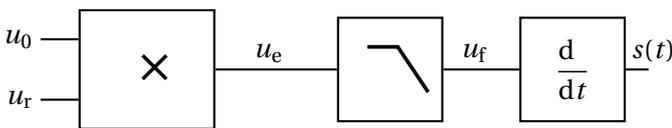
$$\frac{1 + \frac{V}{c}}{1 - \frac{V}{c}} \approx \left(1 + \frac{V}{c}\right)^2 \approx 1 + 2\frac{V}{c}.$$

On a alors

$$\omega_r \approx \omega_0 \left(1 + 2\frac{V}{c}\right).$$

Détection hétérodyne

21. Schéma-bloc des opérations :



- Le signal à la sortie du multiplicateur possède les pulsations $\omega_r - \omega_0$ et $\omega_r + \omega_0$.
- Le signal à la sortie du filtre passe-bas est à la pulsation $\omega_r - \omega_0 = \frac{2V\omega_0}{c}$.
- Le signal à la sortie du dérivateur a donc une amplitude proportionnelle à $\omega_r - \omega_0$, c'est-à-dire à V .

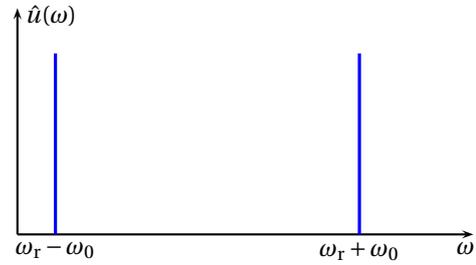
22. On a

$$u_e(t) = kU_0 \cos(\omega_0 t) U_r \cos(\omega_r t + \varphi)$$

soit

$$u_e(t) = \frac{kU_0 U_r}{2} [\cos[(\omega_r + \omega_0)t + \varphi] + \cos[(\omega_r - \omega_0)t + \varphi]].$$

On en déduit l'allure de son spectre en pulsation :



23. D'après la question 20, on a

$$\omega_r - \omega_0 = 2\frac{V}{c}\omega_0.$$

La pulsation $\omega_r - \omega_0$ est **proportionnelle à V** , avec d'autres coefficients connus; elle permet donc d'accéder facilement à V .

Comme $V \ll c$, on a $\omega_r - \omega_0 \ll \omega_r + \omega_0$: il faut utiliser un **filtre passe-bas** pour extraire à cette composante.

On a typiquement $\omega_r + \omega_0 \approx 2\omega_0 = 4\pi f_0$, soit $500 \times 10^3 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

D'autre part, $2\frac{V}{c}\omega_0 \approx 2 \times \frac{1}{340} 2\pi f_0 \approx 1,5 \times 10^3 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

La pulsation de coupure du filtre passe-bas doit être telle que

$$1,5 \times 10^3 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \ll \omega_c \ll 500 \times 10^3 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}.$$

24. **filtre n° 1**

En BF, le condensateur se comporte comme un interrupteur ouvert, et $u_s = 0$.

EN HT, le condensateur se comporte comme un court-circuit, et $u_s = u_E$.

C'est donc un **filtre passe-haut**.

filtre n° 2

En BF, le condensateur se comporte comme un interrupteur ouvert, et $u_s = u_E$.

EN HT, le condensateur se comporte comme un court-circuit, et $u_s = 0$.

C'est donc un **filtre passe-bas**.

filtre n° 3

En BF, les condensateurs se comportent comme des interrupteurs ouverts, et $u_s = 0$ (en raison du condensateur monté en série)

EN HT, les condensateurs se comportent comme des court-circuits, et $u_s = 0$ (en raison du condensateur monté en parallèle).

C'est donc un **filtre passe-bande**. On aura d'ailleurs reconnu le fameux filtre de Wien...

C'est le quadripôle n° 2 qui réalise la fonction désirée.

25. La fonction de transfert du filtre n° 2 s'écrit

$$H(j\omega) = \frac{1}{R + \frac{1}{jC\omega}} = \frac{1}{1 + jRC\omega}$$

soit

$$H(j\omega) = \frac{1}{1 + j\frac{\omega}{\omega_c}} \quad \text{avec} \quad \omega_c = \frac{1}{RC}.$$

26. La composante de pulsation $\omega_r + \omega_0$ sera atténuée d'un facteur 100 si

$$G(\omega_r + \omega_0) = \frac{1}{100}.$$

Le gain du filtre est donné par

$$G(\omega) = |H(j\omega)| = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\omega^2}{\omega_c^2}}}.$$

Comme $\omega_r + \omega_0 \approx 2\omega_0$, il faut

$$G(2\omega_0) = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4\omega_0^2}{\omega_c^2}}} = \frac{1}{100},$$

soit

$$10^4 = 1 + 4 \frac{\omega_0^2}{\omega_c^2} \approx 4 \frac{\omega_0^2}{\omega_c^2},$$

$$\omega_c = \frac{\omega_0}{50} = 5,0 \times 10^3 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Le gain pour la composante basse fréquence $\omega_r - \omega_0 = 2\frac{V}{c}\omega_0$ vaut donc

$$G(\omega_r - \omega_0) = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4V^2\omega_0^2}{\omega_c^2 c^2}}} = \frac{1}{1 + 10^4 \frac{V^2}{c^2}} = 0,96.$$

La composante basse fréquence du signal est atténuée par le facteur **0,96**, donc très faiblement, ce qui est l'objectif recherché.

Chimie : accumulateur cadmium-nickel (E3A MP 2023)

1 — Généralité

1. On calcule les nombres d'oxydations :

espèce	Cd(s)	Cd(OH) ₂ (s)	Ni(OH) ₂ (s)	Ni ₂ O ₃ (s)
n.o.	0	II	II	III

2. On a deux nombres d'oxydation à envisager : 0 pour Cd(s) et II pour Cd²⁺ et Cd(OH)₂(s).

L'espèce Cd sera dans la partie basse du diagramme, tandis que les deux autres seront dans la partie haute.

Au degré II, la cation Cd²⁺ a son domaine pour les pH acides, tandis que Cd(OH)₂(s) a son domaine pour les pH plus élevés.

Frontière Cd²⁺/Cd(OH)₂

L'équilibre de précipitation entre les deux espèces est



On a

$$K_{s2} = [\text{Cd}^{2+}][\text{HO}^-]^2.$$

À la frontière, on a $K_{s2} = c_0[\text{HO}^-]_{\text{fr}}^2$, d'où

$$[\text{HO}^-]_{\text{fr}} = \sqrt{K_{s2}c_0} = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

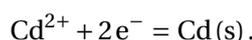
On en déduit

$$\text{pH}_{\text{fr}} = 14 + \log[\text{HO}^-]_{\text{fr}}$$

soit $\text{pH}_{\text{fr}} = 8,0$ pour la frontière verticale entre Cd²⁺ et Cd(OH)₂.

Frontière Cd²⁺/Cd

L'équation électrochimique est



La loi de Nernst s'écrit alors

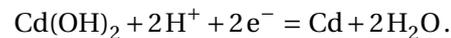
$$E = E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) + 0,03 \log\left(\frac{[\text{Cd}^{2+}]}{c^\circ}\right).$$

À la frontière, on a $[\text{Cd}^{2+}] = c_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, d'où

$$E_{\text{fr}} = -0,46 \text{ V}.$$

Frontière Cd(OH)₂/Cd

L'équation électrochimique est



La relation de Nernst s'écrit

$$E = E^\circ(\text{Cd(OH)}_2/\text{Cd}) + 0,03 \log\left(\frac{[\text{H}^+]^2}{(c^\circ)^2}\right)$$

soit pour la frontière

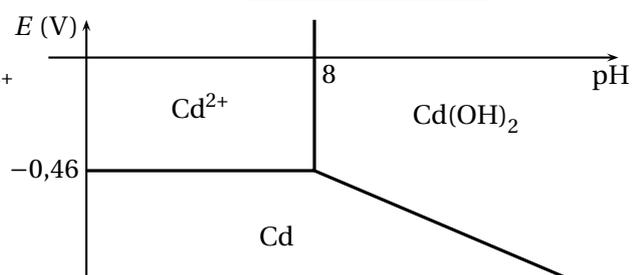
$$E_{\text{fr}} = E^\circ(\text{Cd(OH)}_2/\text{Cd}) - 0,06\text{pH}.$$

Le potentiel standard $E^\circ(\text{Cd(OH)}_2/\text{Cd})$ n'est pas donné. Le plus simple pour tracer le graphe et d'utiliser la continuité de la frontière entre Cd(0) et Cd(II) à pH = 8,0, soit

$$-0,46 = E^\circ(\text{Cd(OH)}_2/\text{Cd}) - 0,06\text{pH}$$

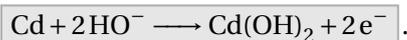
d'où $E^\circ(\text{Cd(OH)}_2/\text{Cd}) = 0,02 \text{ V}$; l'équation de la frontière est alors

$$E_{\text{fr}} = 0,02 - 0,06\text{pH}.$$



3. En superposant les diagrammes E -pH du cadmium et du nickel, on constate que Cd et Ni_2O_3 ont des domaines disjoints. On en déduit la réaction spontanée de fonctionnement de la pile.

anode : oxydation de Cd en $\text{Cd}(\text{OH})_2$ selon



On équilibre les charges avec HO^- et non avec H^+ car on est en milieu très basique (pH = 14).

cathode : réduction de Ni_2O_3 en $\text{Ni}(\text{OH})_2$ selon



On obtient la réaction de fonctionnement de la pile en éliminant les électrons :



4. Le potentiel du couple $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$ à pH = 14 est donné par

$$E_+ = 1,02 - 0,06 \times 14$$

soit $E_+ = 0,18 \text{ V}$.

Le potentiel du couple $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}$ à pH = 14 est donné par

$$E_- = 0,02 - 0,06 \times 14$$

soit $E_- = -0,82 \text{ V}$.

La différence de potentiel de la pile est alors

$$E_{\text{NiCd}} = 1,0 \text{ V} .$$

5. La réaction de fonctionnement de la pile fait intervenir l'échange de $n = 2$ électrons. On a donc

$$\Delta_r G^\circ = -nFE_{\text{NiCd}} = -2FE_{\text{NiCd}} ,$$

soit

$$\Delta_r G^\circ = -193 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

On calcule l'enthalpie standard de réaction :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Cd}(\text{OH})_2) + 2\Delta_f H^\circ(\text{Ni}(\text{OH})_2) - \Delta_f H^\circ(\text{Cd}) - \Delta_f H^\circ(\text{Ni}_2\text{O}_3) - 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

soit

$$\Delta_r H^\circ = -273,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

L'entropie standard de réaction se déduit de la relation

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ ,$$

d'où

$$\Delta_r S^\circ = -271 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

6. Dans l'approximation de Ellingham, on a

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ .$$

Comme $\Delta_r G = -2FE_{\text{NiCd}}$, on en déduit

$$E_{\text{NiCd}} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{2F} + T\frac{\Delta_r S^\circ}{2F} .$$

On a $\Delta_r S^\circ < 0$, donc E_{NiCd} est **la tension diminue quand la température augmente**.

7. D'après la question précédente, on a

$$\frac{dE_{\text{NiCd}}}{dT} = \frac{\Delta_r S^\circ}{2F} = -1,4 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{C}^{-1} .$$

Cette valeur est faible : une variation de 10°C de la température ambiante entraîne une variation de $1,4 \text{ mV}$ de la tension de la pile, soit $1,4 \%$.

La concentration en potasse $\text{K}(\text{OH})$ fixe le pH du milieu (par $[\text{HO}^-]$).

D'après la question 4, on a

$$E_+ = 1,02 - 0,06 \times \text{pH} \quad \text{et} \quad E_- = 0,02 - 0,06 \times \text{pH} .$$

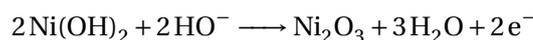
La tension de la pile $E_{\text{NiCd}} = E_+ - E_-$ est donc indépendante du pH.

La tension de la pile ne dépend donc pas de la concentration en potasse.

2 — Étude de la recharge

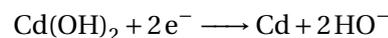
8. La recharge consiste à provoquer les réactions inverses des réactions de fonctionnement de la pile :

Pôle \oplus : on a l'oxydation

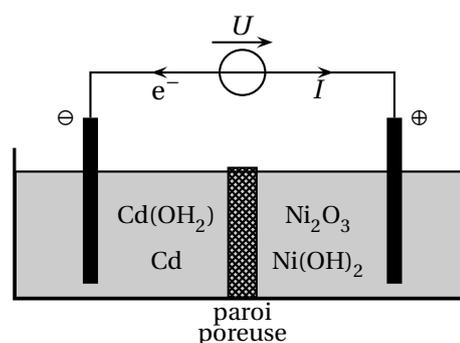


et l'électrode est alors une **anode**.

Pôle \ominus : on a la réduction



et l'électrode est alors une **cathode**.



9. La réaction réalisée pendant la charge est l'inverse de la réaction de fonctionnement de la pile, soit



10. Pour recharger l'accumulateur, il faut appliquer $U_{\text{min}} > E_{\text{NiCd}}$.

11. Cette valeur peut être augmentée de façon significative par deux phénomènes :

- l'existence de surpotentiels anodique et cathodique, si les systèmes sont lents ;
- la résistance interne de la pile qui cause une chute de potentiel ohmique.