

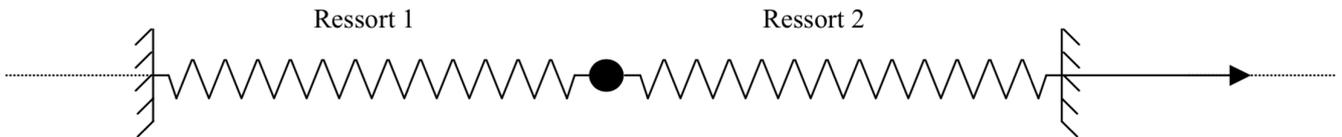
Oxydoréduction, Mécanique

Extrait de l'entête des sujets de la banque PT :

« La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la **clarté et la précision** des raisonnements entreront pour une **part importante** dans l'**appréciation des copies**. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à encadrer les résultats de leurs calculs. »

Problème 1: A propos d'oscillation (Extrait concours)

Première partie : Oscillateur mécanique



Considérons un mobile supposé ponctuel de masse M astreint à glisser le long d'une tige horizontale de direction Ox . Ce mobile est maintenu par deux ressorts à réponse linéaire dont les extrémités sont fixées en deux points A et B .

Les deux ressorts sont identiques, ont même constante de raideur k et même longueur au repos l_0 .

Dans la position d'équilibre du système, les longueurs des ressorts sont identiques et valent l_{eq} .

Soit O , le point où se trouve le mobile lorsqu'il est à l'équilibre. O constitue l'origine de l'axe des x .

Dans un premier temps, on néglige tout frottement.

1/ L'étude est menée dans le référentiel terrestre, considéré comme galiléen.

A $t = 0$, le mobile est abandonné sans vitesse initiale d'une position x_0 (avec $x_0 \neq 0$).

1/ a/ Faire le bilan des forces appliquées au mobile lorsqu'il se trouve à un point d'abscisse x quelconque.

Etablir l'équation différentielle dont $x(t)$ est solution.

1/ b/ Montrer que le système constitue un oscillateur harmonique dont on précisera la pulsation et la période T_0 en fonction de k et m . On posera $\omega_0^2 = \frac{2k}{m}$.

1/ c/ Donner l'expression de $x(t)$ en tenant compte des conditions initiales.

2/ Donner les expressions de l'énergie potentielle élastique $E_p(t)$ des deux ressorts, de l'énergie cinétique $E_c(t)$ du mobile et de l'énergie mécanique totale $E(t)$ du système en fonction de k , x_0 , ω_0 et t et éventuellement l_0 et l_{eq} .

Par convention, l'origine de l'énergie potentielle élastique correspondra à la position d'équilibre, on aura ainsi $E_p = 0$ pour $x = 0$.

Commenter les résultats précédents et particulièrement l'expression de $E(t)$.

La question qui suit prend en compte l'existence de frottements lors du déplacement du mobile sur son support.

En fait, il existe entre le mobile et la tige horizontale un frottement de type visqueux. La force de frottement est de la forme :

$$\vec{f} = -\mu \vec{v}$$

où μ est une constante positive et \vec{v} le vecteur vitesse du mobile.

Les conditions initiales sont les mêmes que pour les questions précédentes.

3/ a/ Etablir l'équation différentielle dont $x(t)$ est solution.

On posera : $\omega_0^2 = \frac{2k}{m}$ et $h = \frac{\mu}{m}$.

3/ b/ Montrer que lorsque $\mu < 2^{3/2} \sqrt{km}$, le mouvement est oscillatoire amorti.

3/ c/ Donner l'expression générale de $x(t)$ dans ce cas, sans chercher à calculer les constantes d'intégration.

3/ d/ Exprimer la pseudo-période associée à ce mouvement en fonction de ω_0 et h .

3/ e/ Quelle est l'énergie dissipée par le frottement pendant la durée totale du mouvement ?

Problème 2 : Le dioxyde de carbone et le dihydrogène (Extrait concours)

A-2- Le caractère acide de CO₂

L'eau de pluie est naturellement acide : en effet, le dioxyde de carbone présent dans l'air se dissout dans l'eau pour former « l'acide carbonique » H₂CO₃, que nous noterons CO_{2(aq)} + H₂O, et donne lieu à des équilibres acido-basiques. Nous allons calculer le pH d'une eau de pluie.

La teneur en CO₂ de l'air, naturellement de 0,03 %, varie avec la température, la pression et le milieu (agglomération, industries, ...) et peut atteindre 0,10 %.

On considère de l'eau de pluie en équilibre avec le CO_{2(g)} de l'atmosphère, à 298 K, la pression totale étant de 1 bar et la pression partielle de CO_{2(g)} étant $P(\text{CO}_2) = 35 \cdot 10^{-5}$ bar (soit une teneur en CO₂ de 0,035 %). Calculer à 298 K :

- a- La concentration en CO_{2(aq)} dans l'eau de pluie.
- b- Le pH de l'eau de pluie, en considérant que le dioxyde de carbone est le seul responsable de la valeur que prend le pH de l'eau de pluie.
Pour ce calcul, on pourra émettre l'hypothèse que l'on peut n'envisager que la première acidité de CO_{2(aq)} puis on vérifiera, rapidement, cette hypothèse.
- c- Comment évolue qualitativement ce pH lorsque la teneur en CO_{2(g)} de l'atmosphère atteint 0,10 % ?
- d- Citer une autre espèce chimique responsable des « pluies acides ».

Partie B : H₂ : un carburant propre ; Etude d'une pile à combustible

L'une des technologies permettant la production d'énergie, tout en limitant celle des gaz indésirables, est la pile à combustible. Nous étudierons ici une pile à combustible à membrane échangeuse d'ions H₃O⁺ (noté aussi H⁺_{aq}) dans laquelle le carburant utilisé est le dihydrogène.

B-1- Etude de la réaction dans une cellule

Une cellule de pile se compose de deux électrodes entre lesquelles est disposée une membrane électrolyte polymère. La température de fonctionnement est comprise entre 60 et 90 °C, afin que la membrane conserve ses capacités de rétention d'eau.

Les électrodes sont constituées de très petites particules de platine (2 à 3 nm) supportées par des poudres de carbone.

B-1-1 Modélisation simplifiée

Par soucis de simplification, nous symboliserons la pile par le schéma suivant :



- a- Ecrire le bilan des échanges électroniques se produisant :
 - à l'anode,
 - à la cathode.
- b- En déduire l'équation-bilan de la réaction de fonctionnement de la pile étudiée.
- c- Calculer la force électromotrice de cette pile si la température est maintenue à 333 K et les pressions en H_{2(g)} et O_{2(g)} à 1 bar (on prendra $RT \ln 10 / F = 0,066 \text{ V}$ à 333 K et on considèrera que les potentiels standard conservent les mêmes valeurs qu'à 298 K).
- d- Préciser le rôle de la membrane électrolyte polymère ; pourquoi est-il nécessaire qu'elle conserve ses capacités de rétention d'eau ?

B-2- Association des cellules en série

Lorsque la pile débite une densité de courant de 0,5 A/cm², la tension aux bornes d'une cellule est d'environ 0,7 V. (Ne vous inquiétez pas de l'écart à la valeur calculée à la question B-1-1)

B-2-1 Quel est le nombre minimal de cellules, d'une surface efficace de 250 cm², à associer en série pour obtenir une puissance de 75 kW nécessaire au fonctionnement d'un moteur électrique ?

B-2-2 Cette association fonctionne pendant 1 h. Quelle masse de dihydrogène a été consommée ?

Le dihydrogène : un carburant vert

L'hydrogène est considéré comme le vecteur d'énergie de demain. L'atome d'hydrogène, associé à l'atome d'oxygène, sous forme d'eau, est très abondant sur Terre et sa molécule, H_2 , est 2,5 fois plus énergétique que le gaz naturel. Il n'est ni polluant, ni toxique ; sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau au contraire du gaz naturel ou du pétrole dont la combustion génère aussi du dioxyde de carbone.

Le dihydrogène est le combustible idéal des piles à combustible, le moyen le plus efficace pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique.

Après avoir évoqué les effets indésirables dus à l'acidité du dioxyde de carbone, nous nous intéresserons à l'utilisation du dihydrogène en tant que carburant des piles à combustibles.

Nous évoquerons ensuite la méthode de production la plus utilisée, puis nous aborderons enfin le problème de son stockage.

Données

Constantes :

- Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits ; constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- $RT \ln 10 / F = 0,060 \text{ V}$ à 298 K et $RT \ln 10 / F = 0,066 \text{ V}$ à 333 K
- $T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273$
- $1 \text{ F} = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$
- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Atomistique :

- Masse molaire atomique de l'isotope $^{12}_6\text{C}$: $12,00000 \text{ g.mol}^{-1}$
- Masse molaire atomique de l'isotope $^{13}_6\text{C}$: $13,00000 \text{ g.mol}^{-1}$
- Masse molaire atomique de l'hydrogène : 1 g.mol^{-1}
- Masse molaire atomique du titane : 48 g.mol^{-1}
- Masse molaire atomique du fer : 56 g.mol^{-1}
- Numéro atomique de l'hydrogène : 1
- Numéro atomique de l'oxygène : 8

Solutions aqueuses ; données à 298 K :

- L'équilibre $\text{CO}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{2(\text{aq})}$ a pour constante $K^{\circ} = 3,37 \cdot 10^{-2}$
- Constantes d'acidité K_a : $\text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$: $\text{p}K_{a1} = 6,4$; $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$: $\text{p}K_{a2} = 10,3$
- Produit ionique de l'eau K_e : $\text{p}K_e = 14$
- Produits de solubilité K_s : $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$: $\text{p}K_s = 5,2$;
- Potentiels standard à $\text{pH} = 0$: $E^{\circ}(\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})}) = 0 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$