

Electrocinétique, mécanique et solutions aqueuses

Problème n°1: Piles à combustible (Extrait « Petites Mines » 2008)

C.II. Piles à combustible à méthanol direct

Des piles à combustible sont développées actuellement à partir de méthanol, nous étudierons celle à méthanol direct dans laquelle le méthanol est utilisé tel quel en tant que réducteur, l'oxydant étant

du dioxygène. Ces piles ne sont pas très puissantes mais elles ont de grandes autonomies et peuvent être utilisées dans des appareils portables (microordinateurs, téléphones ou autres). Elles fonctionnent à des températures relativement basses autour de 70 °C. Le biométhanol est obtenu à partir de la biomasse lignocellulosique en deux étapes : conversion en gaz de synthèse (mélange de CO et H₂) puis recombinaison en méthanol CH₃OH. Les électrodes sont en graphite, métal ou en matériaux composites. La membrane séparant les deux compartiments est une membrane échangeuse d'ions.

On note $e^{\rho} = \frac{RT}{F} \ln 10$ à la température de fonctionnement de la pile.

Q44. Écrire la demi-équation électronique correspondant à la demi-pile contenant le méthanol et en déduire l'expression du potentiel de Nernst E_1 correspondant.

Remarque : l'eau et le méthanol étant en quantités proches, leurs activités sont égales à leurs fractions molaires.

Q45. Écrire la demi-équation électronique correspondant à la demi-pile contenant le dioxygène et en déduire l'expression du potentiel de Nernst E_2 correspondant.

Remarque : l'eau étant ici le seul liquide, son activité est prise égale à 1.

Q46. Le courant circule dans le circuit, à l'extérieur de la pile, en partant de la demi-pile 2 vers la demi-pile 1. En déduire les polarités attendues de la pile et exprimer sa force électromotrice.

Q47. Indiquer en justifiant, quelle électrode est la cathode et laquelle est l'anode. En déduire la réaction qui se produit lorsque la pile débite.

Q48. Si on admet que le rendement d'une pile est de 80 %, exprimer la quantité d'électricité formée à partir de 10 mL de méthanol.

Q49. Pendant combien de temps pourrait fonctionner la pile, en admettant toujours un rendement de 80 %, lorsqu'elle délivre un courant d'intensité supposée constante de 10 A ? Conclure.

Données relatives à la partie de chimie :

Constantes d'acidité à 298 K :
 CO_{2(aq)}/HCO₃⁻ : $pK_{a1} = 6,4$ et HCO₃⁻/CO₃²⁻ : $pK_{a2} = 10,3$.
 DEAH⁺/DEA : $pK_a = 9,0$
 H₂S/HS⁻ : $pK'_{a1} = 7,0$ HS⁻/S²⁻ : $pK'_{a2} = 13,0$
 H₃PO₄/H₂PO₄⁻ : $pK_1 = 2,1$; H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ : $pK_2 = 7,2$; HPO₄²⁻/PO₄³⁻ : $pK_3 = 12,4$.

Enthalpies standard de formation à 300 K :

Composé (gaz)	H ₂ O	CO ₂	CH ₄
$\Delta_f H^{\circ}$ (kJ.mol ⁻¹)	- 240	- 390	- 110

Capacités thermiques molaires à pression constante à 300 K considérées comme constantes dans l'intervalle de température étudié :

composé	CH ₄ , N ₂ , O ₂ , H ₂ O	CO ₂
C_p° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	30	45

Potentiels standard des couples (à 298 K)

E_1° (CO₂/CH₃OH) = 0,02 V ; E_2° (O₂/H₂O) = 1,23 V.

F(1e Faraday) ≈ 10⁵ C.mol⁻¹

Densité du méthanol : $d = 0,80$

Masse volumique de l'eau : $\rho_e = 1,0 \text{ g.cm}^{-3}$.

Masse molaire moléculaire du méthanol : $M_{\text{mét}} = 32 \text{ g.mol}^{-1}$ (qu'on pourra arrondir à 30 pour simplifier les calculs numériques).

Problème n°2: Satellisation (Extrait « Petites Mines » 2003)

La Terre possède un seul satellite naturel : la Lune. De nombreux satellites artificiels sont par ailleurs placés en orbite autour de la Terre, dans des buts variés tels que les télécommunications, la météorologie, la défense...

Cette partie se propose d'étudier quelques caractéristiques du mouvement des satellites terrestres.

Dans cette partie, on désignera par M_T et R_T respectivement la masse et le rayon de la Terre.

On donne $R_T = 6370$ km, $M_T = 5,98 \cdot 10^{24}$ kg.

On rappelle que la constante de gravitation universelle a pour valeur $G = 6,67 \cdot 10^{-11}$ N.m².kg⁻².

B.2. Quelques aspects de la satellisation

En l'absence de précision explicite, on négligera tout frottement dû à l'atmosphère sur le satellite.

B.2.1. On s'intéresse à un satellite artificiel, de masse m , en orbite circulaire de rayon R autour de la Terre.

B.2.1.a. Montrer que le mouvement du satellite autour de la Terre est uniforme, et exprimer littéralement la vitesse v_0 . On exprimera d'abord v_0 en fonction de G , M_T et R , puis en fonction de g_0 , R_T et R , où g_0 désigne l'intensité du champ de pesanteur terrestre à la surface de la Terre.

B.2.1.b. Le satellite SPOT (Satellite sPécialisé dans l'Observation de la Terre) est en orbite circulaire à l'altitude $h = 832$ km au-dessus de la Terre. Calculer numériquement la vitesse v_0 de SPOT sur son orbite.

B.2.2. La vitesse de libération v_1 d'un satellite est la plus petite vitesse qu'il faut lui communiquer à la surface de la Terre pour qu'il aille à l'infini (en « se libérant » de l'attraction terrestre). Exprimer v_1 en fonction de G , M_T et R_T et calculer sa valeur.

B.2.3. Dans le cas d'une orbite circulaire du satellite autour de la Terre, montrer que l'énergie mécanique E_m du satellite est liée à son énergie cinétique E_c par : $E_m = - E_c$.

Si l'on tient à présent compte de la force de frottement de l'atmosphère sur le satellite, en déduire, en le justifiant, son effet sur la vitesse du satellite.

B.2.4. Pour un satellite de masse m en mouvement (quelconque) autour de la Terre, et uniquement soumis à la force gravitationnelle terrestre, l'énergie mécanique peut s'écrire de la même façon que celle d'un point matériel en mouvement rectiligne placé dans un potentiel effectif $U_{\text{eff}}(r)$ dont la courbe représentative est donnée sur la figure 4 :

$$E = \frac{1}{2} m \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + U_{\text{eff}}(r) \text{ avec } r \text{ la distance du satellite au centre de la Terre.}$$

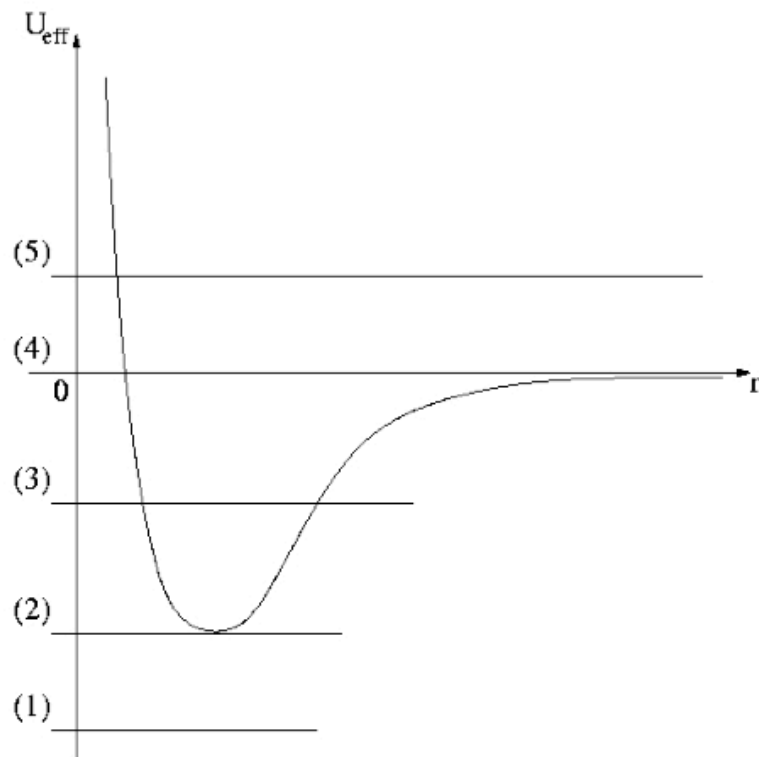


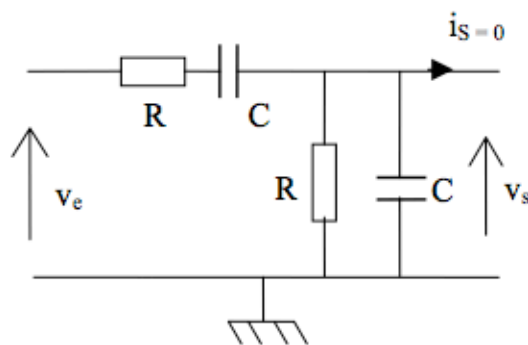
Figure 4

Après avoir justifié que l'énergie mécanique E du satellite est une constante de son mouvement, préciser, pour chacune des valeurs de E (notées de (1) à (5)) représentées sur la figure 4, la nature de la trajectoire du satellite et celle de son état, lié ou de diffusion.

Problème n°3: Filtre de Wien (Extrait « Petites Mines » 2006)

D-I : Etude d'un filtre de WIEN en régime sinusoïdal permanent, puis en régime transitoire

Soit le filtre ci-dessous où les résistances R sont identiques, ainsi que les capacités C des condensateurs.



D-I-1 : Filtre en régime sinusoïdal permanent

Le filtre est alimenté par une tension d'entrée $v_e = V_e \cos(\omega t)$.

A la sortie, on a alors une tension $v_s = V_s \cos(\omega t + \varphi)$. Il n'y a pas de charge à la sortie.

On associe à ces tensions les grandeurs complexes :

$\underline{v}_e = \underline{V}_e e^{j\omega t}$ avec : $\underline{V}_e = V_e$, et $\underline{v}_s = \underline{V}_s e^{j\omega t}$ avec : $\underline{V}_s = V_s e^{j\varphi}$.

D-I-1-a : Etablir la fonction de transfert sous la forme :
$$\underline{H} = \frac{A}{1 + jQ \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)}$$

en précisant les valeurs de A, de Q et l'expression de ω_0 en fonction de R et C.

D-I-1-b : Après avoir fait une étude asymptotique de cette fonction de transfert, tracer son diagramme de Bode, en gain G_{dB} et en phase φ , sur la feuille jointe (en coordonnées semi-logarithmiques, on utilisera la coordonnée réduite $x = \frac{\omega}{\omega_0}$; on donne $\log 3 \approx 0,5$).

D-I-2 : Filtre en régime quelconque

Le filtre est à présent alimenté par une tension d'entrée quelconque, dont la valeur instantanée est $v_e(t)$.

Etablir l'équation différentielle liant $v_s(t)$ et $v_e(t)$: on pourra pour cela utiliser la fonction de transfert de la question D-I-1-a.