



الاختبار	اختبار في مادة التخصص	مدة الإنجاز : 5 ساعات
التخصص	الفيزياء والكيمياء	المعامل 1

N.B: Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

L'usage de la calculatrice non programmable est autorisé

Le sujet est noté sur 120 et englobe la physique et la chimie en 12 pages.

Physique: (72 points)

- Mécanique: (20 points)
- Optique: (18 points)
- Thermodynamique: (19 points)
- Electricité: (15 points)

Chimie: (48 points)

- Structures électroniques de l'atome et de la molécule: (10 points)
- Cinétique chimique: (8 points)
- Acides et bases en solutions aqueuses: (20 points)
- Equilibres d'oxydoréduction: (10 points)

Barème

Sujet

PHYSIQUE

MECANIQUE (20 points)

Le problème étudie différents oscillateurs en vue de vérification du théorème de Viriel. Celui-ci affirme en particulier que si un point matériel $M(x, y, z)$ possède une énergie potentielle $E_p(x, y, z)$ vérifiant la propriété suivante : " Si pour tout λ réel la relation $E_p(\lambda x, \lambda y, \lambda z) = \lambda^k E_p(x, y, z)$ est vraie (k est un réel), alors il existe la relation suivante entre les valeurs moyennes temporelles au cours du mouvement de M : $k \langle E_p \rangle = 2 \langle E_c \rangle$ à condition que la trajectoire soit bornée".

E_c désigne l'énergie cinétique de M et $\langle f \rangle$ la valeur moyenne de $f(t)$ au cours du temps. Nous ne considérerons que des mouvements périodiques donc les moyennes seront calculées sur une période.

Dans tout le problème l'étude est faite dans un référentiel galiléen R auquel est associé un repère orthonormé (O, x, y, z) .

Les parties A et B sont indépendantes.

A – Oscillateur harmonique dans un champ de pesanteur

Un point matériel M de masse m pouvant se mouvoir dans la direction Oz (verticale descendante) est fixé à l'extrémité d'un ressort de raideur K et de longueur à vide ℓ_0 (Figure1).

Le champ de pesanteur $\vec{g}$ est uniforme. On désigne par z la cote de M . On écarte verticalement vers le bas le point M d'une distance a de sa position d'équilibre et on le lâche sans vitesse initiale.

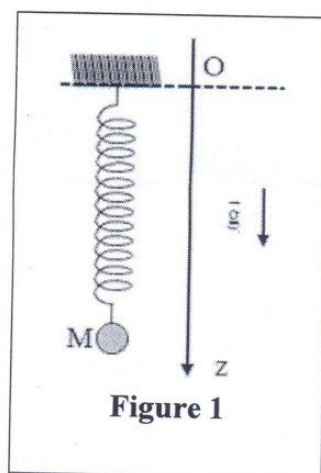


Figure 1

- 2 1. 1.1. Etablir l'équation différentielle du mouvement du point M et donner l'expression de la pulsation propre ω_0 du système.
- 1 1.2. Déduire l'expression de z_e la cote de M à l'équilibre.
- 1 1.3. Déterminer $z(t)$ sachant $z(t=0) = \ell_0 + \frac{m \cdot g}{K} + a$.
- 2 2. 2.1. Etablir l'expression de l'énergie potentielle $E_p(M)$ du point M en imposant $E_p = 0$ à l'équilibre.
- 1 2.2. Exprimer l'énergie potentielle en fonction de $Z = z - z_e$ et K .
- 3 2.3. Dans le cas de la condition de la question 1.3., déterminer les valeurs moyennes de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle. Quelle relation existe-t-il entre ces deux grandeurs?

B – Cas d'un système

Un disque (D) homogène, de masse m , de rayon a et de centre C peut rouler, dans un plan vertical, à l'intérieur d'un cylindre de centre O fixe dans le référentiel R ; on note $b = OC$ la distance de O à C .

(D) a un moment d'inertie $J = \frac{m \cdot a^2}{2}$ par rapport à son axe (C, e_z) . Le coefficient de frottement entre

le cylindre et le disque est f . Ox est l'axe vertical et le champ de pesanteur $\vec{g}$ est uniforme. On appelle θ l'angle entre e_x et OC et φ celui entre e_x et la direction CA où A est un point périphérique de (D) (Figure 2).

On suppose que (D) roule sans glisser dans le cylindre. En outre l'angle θ reste faible.

- 2 1. Etablir l'expression de l'énergie potentielle de pesanteur $E_p(\theta)$ de (D) en imposant $E_p(0) = 0$. En déduire une expression approchée au deuxième ordre en θ .

- 1 2. En utilisant la condition de roulement sans glissement du disque sur le cylindre, montrer que $\frac{d\theta}{dt}$ et $\frac{d\varphi}{dt}$ sont reliés

par la relation: $b\dot{\theta} = -a\dot{\varphi}$.

- 1 3. Etablir l'expression de l'énergie cinétique de (D).

- 1 4. L'énergie mécanique du disque est-elle conservée ? Pourquoi ?

- 2 5. Déterminer l'équation du mouvement vérifiée par $\theta(t)$. La résoudre avec les conditions initiales

$\theta = \theta_0 > 0$ et $\frac{d\theta}{dt} = 0$.

- 3 6. Pour la solution précédente, calculer les valeurs moyennes de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique. Que constate-t-on ?

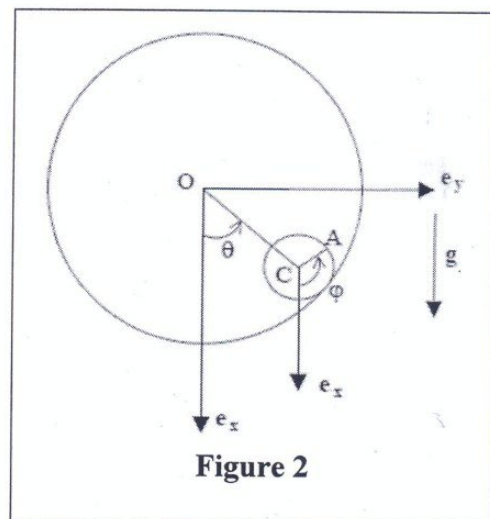


Figure 2

OPTIQUE (18 points)

A. Optique géométrique

1. Préliminaires

On considère une lentille L mince convergente, de distances focales objet f et image f' . On note O le centre de la lentille et F et F' les foyers respectivement objet et image. Les points O, F et F' sont sur l'axe optique de L. On se place dans les conditions de Gauss.

- 1 1.1. Rappeler les conditions de Gauss.

- 1 1.2. Quelle est la relation qui lie $f = \overline{OF}$ et $f' = \overline{OF'}$ pour une lentille mince ?

- 3 1.3. On place un objet AB sur un banc d'optique. La lumière va de la gauche vers la droite.

Construire l'image $A'B'$ de AB par la lentille dans chacun des trois cas de la figure 1. Le candidat reproduira et complètera les schémas sur sa copie sans échelle.

Donner la nature de l'objet et de l'image obtenue (réelle ou virtuelle) dans chaque cas.

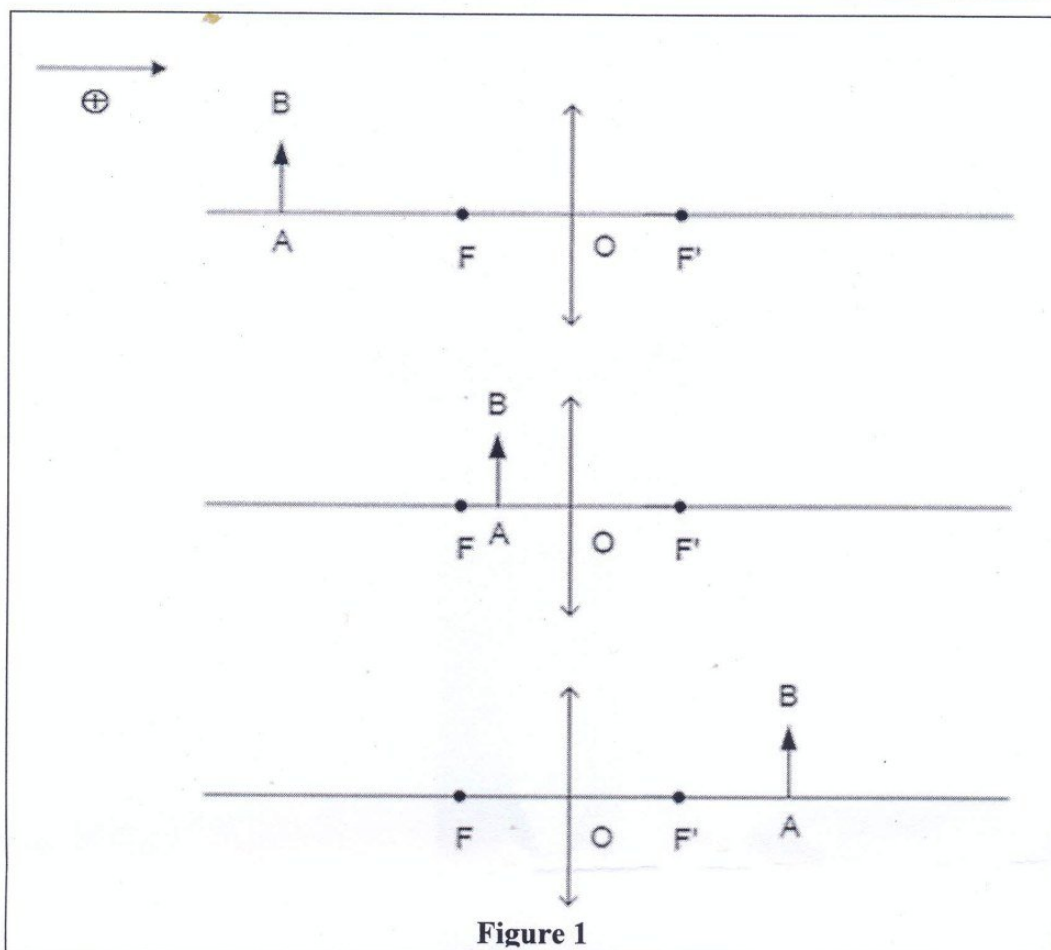


Figure 1

2. Mesure de la distance focale f par autocollimation

On considère une lentille L et un miroir plan M .

- 2 2.1. Où se trouve l'image $A'B'$ de AB donnée par le système (Lentille; Miroir) si A est confondu avec F (voir figure 2) ? Justifier à l'aide d'une construction claire.
- 1 2.2. Le résultat dépend-il de la distance entre la lentille et le miroir plan ?

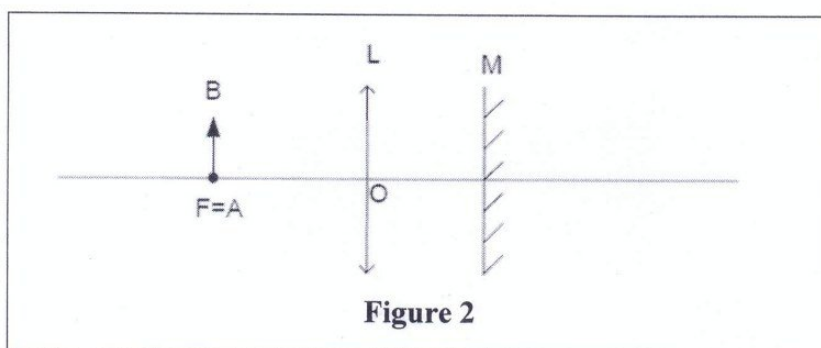


Figure 2

B. Diffraction de Fraunhofer par une fente rectangulaire

2

1. Le phénomène de diffraction est interprété par le principe d'Huygens -Fresnel. Rappeler le principe d'Huygens -Fresnel.

On s'intéresse par la suite à la diffraction de Fraunhofer d'une onde incidente par un diaphragme plan.

1

2. Préciser les conditions d'observation de la figure de diffraction de Fraunhofer par ce diaphragme.

On suppose que l'onde incidente est plane, monochromatique de longueur d'onde λ et de direction repérée par le vecteur unitaire $\vec{u}_i$. L'amplitude de l'onde diffractée dans la direction repérée par le vecteur unitaire $\vec{u}_d$ par un diaphragme (D) plan disposé orthogonalement à la direction Oz (figure 3), est donnée par :

$$\underline{s}(\vec{u}_d) = K \iint_{(D)} e^{j \frac{2\pi}{\lambda} [(\alpha_d - \alpha_i)x + (\beta_d - \beta_i)y]} dx dy$$

K est une constante. $(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)$ et $(\alpha_d, \beta_d, \gamma_d)$ sont les composantes des vecteurs unitaires $\vec{u}_i$ et $\vec{u}_d$ de l'onde diffractée respectivement.

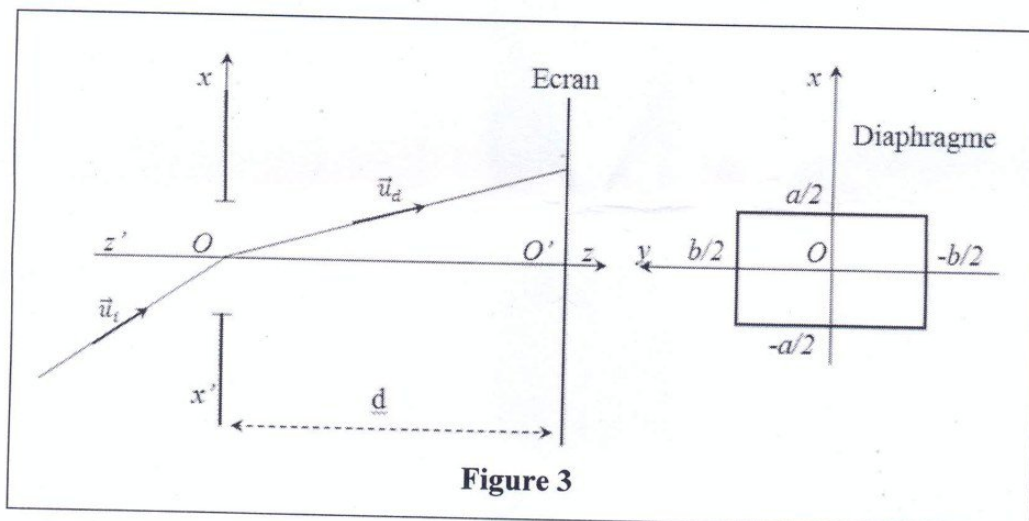


Figure 3

3

3. Montrer que l'intensité de l'onde diffractée dans la direction $\vec{u}_d$ par un diaphragme rectangulaire (voir figure 3) de dimensions a et b est donnée par l'expression :

$$I(\vec{u}_d) = I_0 \cdot \text{sinc}^2 \left(\frac{\pi \cdot a \cdot (\alpha_d - \alpha_i)}{\lambda} \right) \cdot \text{sinc}^2 \left(\frac{\pi \cdot b \cdot (\beta_d - \beta_i)}{\lambda} \right)$$

"sinc" est la fonction « sinus cardinal » $\left(\text{sinc}(x) = \frac{\sin x}{x} \right)$ et I_0 une constante dont on donnera

l'expression en fonction de K, a et b.

Dans la suite, on se place dans les conditions d'une incidence normale.

1

4. Décrire la figure de diffraction que l'on peut observer sur un écran situé à une grande distance d ($d \gg a$ et $d \gg b$).

1

5. Que devient la figure de diffraction lorsque b devient très supérieur à a ($b \gg a$) ?

2

6. Que se passe-t-il si le diaphragme (D) subit :

- une translation suivant la direction (x'x)?

- une rotation d'angle θ autour de (z'z)?

THERMODYNAMIQUE (19 points)**1. Principes et définitions**

- 1 **1.1.** Rappeler l'énoncé du premier principe de la thermodynamique, pour un système fermé évoluant entre deux états d'équilibre thermodynamique : on notera E l'énergie mécanique macroscopique du système et U son énergie interne.
- 1 **1.2.** Rappeler l'énoncé du deuxième principe de la thermodynamique, pour un système fermé évoluant entre deux états d'équilibre thermodynamique (on définit avec soin les grandeurs physiques utilisées).
- 3 **1.3.** Rappeler la définition d'un gaz parfait. Donner l'expression des fonctions d'état énergie interne U et enthalpie H de ce gaz (T : température thermodynamique, V : volume, P : pression). On introduira pour cela les capacités thermiques appropriées, qui seront supposées constantes dans le domaine de température considéré.

2. Transformation isotherme d'un gaz parfait

On considère une mole de gaz parfait placé dans un cylindre vertical de section S et de grande hauteur, fermé par un piston horizontal mobile sans frottement.

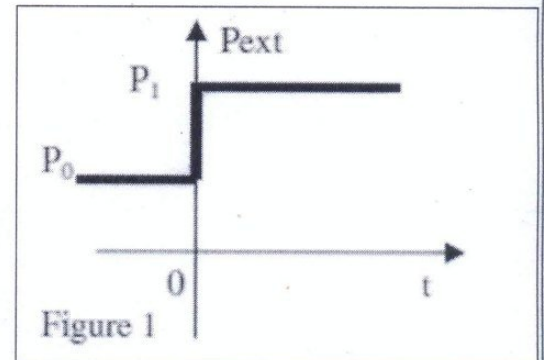
Le cylindre, aux parois diathermes, est plongé dans un thermostat de température uniforme et constante T_0 . À l'état initial le gaz est en équilibre thermodynamique avec le milieu extérieur, sa pression est notée P_0 .

2.1. On ajoute alors progressivement des masselottes sur le piston, jusqu'à ce que la masse finale déposée soit égale à M ; on fait alors l'hypothèse que la transformation subie par le gaz est réversible.

- 1 **2.1.1.** Déterminer la pression P_1 du gaz dans son état d'équilibre final.
- 3 **2.1.2.** Exprimer la variation d'énergie interne, le travail W et le flux thermique Q reçus par le gaz lors de cette transformation, en fonction de T_0 , P_0 et P_1 .
- 3 **2.1.3.** Déterminer l'expression de la variation d'entropie ΔS du gaz entre l'état (P_0, T_0) et l'état (P_1, T_0) . En déduire l'entropie créée S_c lors de cette transformation. Commenter.

2.2. À partir du même état initial, on ajoute brutalement l'intégralité de la masse M ; on fait alors l'hypothèse que la pression extérieure exercée sur le piston varie suivant une fonction échelon (figure 1).

- 3 **2.2.1.** Exprimer la variation d'énergie interne, le travail W et le flux thermique Q reçus par le gaz lors de cette transformation, en fonction de T_0 , P_0 et P_1 .
- 4 **2.2.2.** Exprimer la variation d'entropie du gaz, l'entropie échangée puis l'entropie créée lors de cette transformation. Commenter.



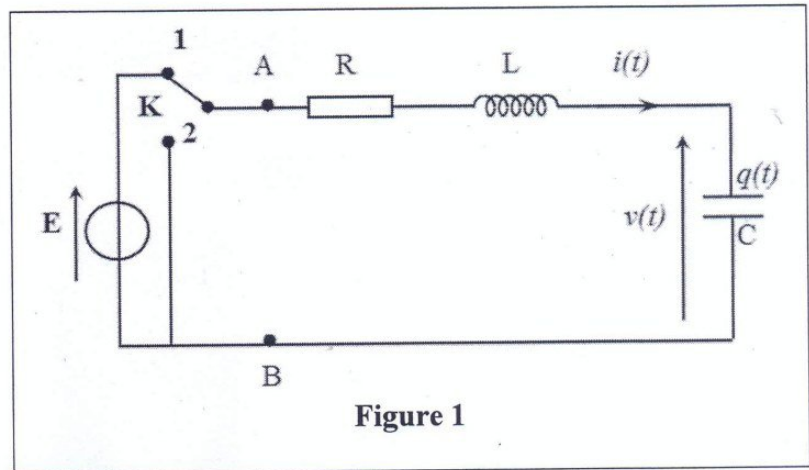
ELECTRICITE (15 points)

Un dipôle AB est constitué d'un conducteur ohmique de résistance R , d'une bobine d'inductance L , de résistance négligeable et d'un condensateur de capacité C branchés en série.

A. Étude des oscillations électriques libres.

Le dipôle AB précédent est relié à un commutateur à deux voies K (figure 1). Lorsque le commutateur K est basculé en position 1, le condensateur se charge sous la tension E délivrée par un générateur de tension constante.

Le condensateur une fois chargé, on bascule à l'instant $t = 0$ le commutateur K en position 2.

**Figure 1**

- 2 1. Etablir l'équation différentielle vérifiée par la tension $v(t)$ aux bornes du condensateur pour des instants $t \geq 0$.

- 2 2. Quelles sont les conditions initiales de la décharge du condensateur: tension $v(t = 0)$ et courant initial $i(t = 0)$?

- 1 3. Afin d'obtenir une forme réduite de l'équation différentielle, on introduit la grandeur $\tau = \frac{t}{\sqrt{LC}}$ et

le degré d'amortissement $\alpha = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{C}{L}}$.

Écrire l'équation différentielle réduite vérifiée par la tension $v(\tau)$ aux bornes du condensateur, en introduisant les variables τ et α .

- 2 4. Montrer, sans résoudre l'équation différentielle, qu'il existe, selon les valeurs du degré d'amortissement α , deux régimes principaux d'évolution de la tension $v(\tau)$.

Donner l'allure des variations de la tension $v(\tau)$ dans chacun de ces deux régimes.

- 3 5. Pour quelle valeur de α passe-t-on d'un régime à l'autre? Pour cette valeur de α , donner l'expression de la résistance du circuit. Comment nomme-t-on cette résistance? Calculer sa valeur pour le circuit précédent avec $L = 0,04H$ et $C = 22nF$.

B. Oscillations électriques entretenues.

On s'intéresse maintenant à un dispositif électronique, dit à résistance négative, permettant d'entretenir les oscillations libres du montage précédent.

L'amplificateur opérationnel utilisé est supposé idéal. En régime linéaire sa tension de sortie est, en valeur absolue, inférieure à la valeur de la tension de saturation notée V_{sat} . On réalise le montage de la figure 2. Toutes les grandeurs principales sont définies sur le schéma.

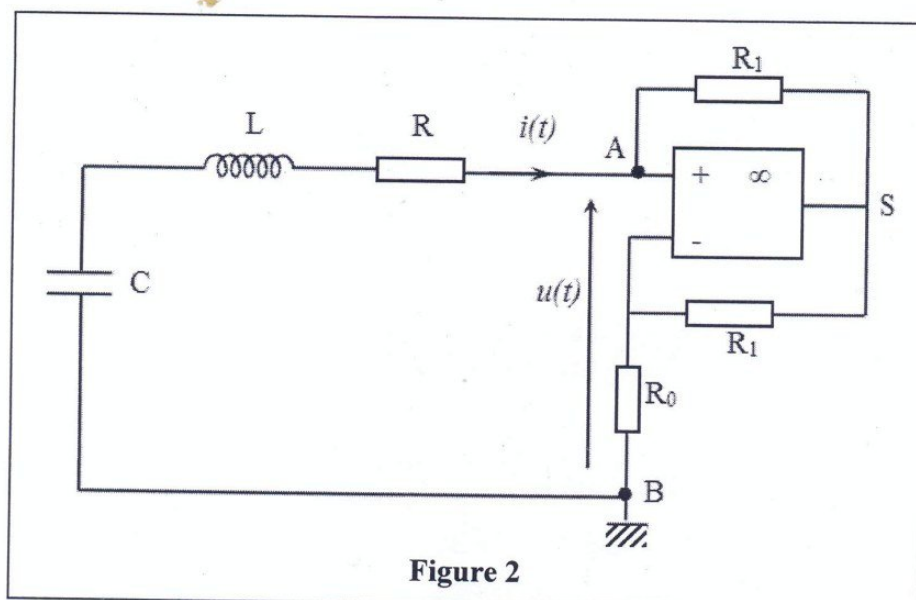


Figure 2

- 2 1. En régime linéaire, déterminer en respectant les conventions du schéma, la relation entre la tension $u(t) = V_A - V_B$ aux bornes du dipôle AB, l'intensité $i(t)$ et la résistance R_0 .
- 3 2. Quelle est la puissance instantanée dissipée dans le dipôle RLC ? Comment choisir la valeur de la résistance R_0 pour obtenir l'entretien des oscillations ? D'où provient l'énergie reçue par le dipôle RLC série ?

CHIMIE

Structures électroniques de l'atome et de la molécule (10 points)

1. L'état d'un électron est caractérisé par le quadruplet (n, l, m_l, m_s) .

1 1.1. Donner le nom de chacun de ces nombres quantiques.

1.2. On propose les valeurs des quatre nombres quantiques dans un ordre aléatoire: $2, \frac{1}{2}, 4, -1$.

2 1.2.1. Identifier chaque nombre quantique en justifiant votre réponse.

1 1.2.2. Quel est le nom de l'O.A. associée?

2. Le zirconium $_{40}\text{Zr}$ est un métal de transition.

2 2.1. Que signifie le terme "métal de transition"? Écrire sa configuration électronique.

1 2.2. Le zirconium donne aisément les ions Zr^{2+} et Zr^{4+} . Donner leurs configurations électroniques respectives.

3. La structure de Lewis est une écriture symbolique de l'environnement électronique des atomes d'une espèce chimique. La géométrie d'une espèce moléculaire AB_m dépend des positions relatives des atomes B autour de l'atome central A.

Données : ${}_1\text{H}$; ${}_7\text{N}$

1 3.1. Donner la structure de Lewis de la molécule d'ammoniac NH_3 .

2 3.2. À partir de la formule de Lewis, prévoir la géométrie de l'ion NH_4^+ . Indiquer, s'il existe, la direction et le sens du moment dipolaire de cette molécule.

Cinétique chimique (8 points)**1. Cinétique d'ordre un.**

On étudie la réaction d'ordre un à température fixée : $N_2O_5 \xrightarrow{k} N_2O_4 + \frac{1}{2} O_{2(g)}$. Les deux oxydes d'azote sont solubles dans le tétrachlorométhane qui est ici le solvant de la réaction.

On recueille le dioxygène sous certaines conditions (T, P).

À l'instant $t_1 = 40 \text{ min}$, $V_1(O_2) = 19,0 \text{ mL}$ et à t_∞ , $V_\infty(O_2) = 35,0 \text{ mL}$.

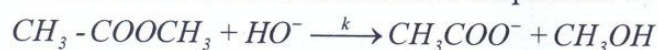
1 **1.1.** Établir la loi reliant les concentrations $[N_2O_5]_0$ et $[N_2O_5]_t$ aux instants $t = 0$ et t , la constante de vitesse k et le temps t .

1 **1.2.** Calculer le rapport $\rho_1 = \frac{x_1}{n_0}$ où x_1 est l'avancement de la réaction à l'instant t_1 et n_0 la quantité de matière initiale de N_2O_5 .

2 **1.3.** En déduire les valeurs de la constante de vitesse k et du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

2. Cinétique d'ordre deux.

On étudie la réaction d'ordre deux à température 27°C :



On réalise cette saponification en introduisant, dans un volume ($V = 1 \text{ L}$) d'eau solvant, $n_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'hydroxyde de sodium $NaOH$ et $n_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'ester. On suppose le milieu homogène aqueux. À l'instant $t_1 = 2,00 \text{ heures}$, il ne reste plus que 25% d'ester.

2 **2.1.** Sachant que la réaction est d'ordres 1 par rapport à l'ester et 1 par rapport à HO^- , établir la relation $t = f(C)$ avec $C = [CH_3OH]$.

2 **2.2.** En déduire les valeurs de la constante de vitesse k et du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

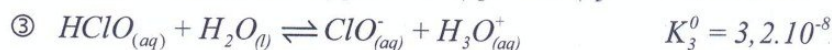
Acides et bases en solutions aqueuses (20 points)

Les 3 parties A, B et C sont indépendantes.

A- Équilibre acido-basique:

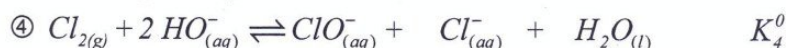
On s'intéresse à la chimie du chlore. Le dichlore gazeux se dissout dans l'eau et donne naissance à $Cl_{2(aq)}$, $Cl_{(aq)}^-$ (ion chlorure), $HClO$ (acide hypochloreux) ou ClO^- (ion hypochlorite) selon la valeur du pH .

On donne à 25°C :



Le produit ionique de l'eau: $K_e = 10^{-14}$

1. Activités - Constantes d'équilibres

2 1.1. Donner l'expression littérale des constantes d'équilibre : K_1^0 ; K_2^0 ; K_3^0 .2 1.2. En déduire la valeur numérique de la constante d'équilibre K_4^0 de la réaction associée à la production de l'eau de Javel (mélange Na^+ , $Cl^- + Na^+$, ClO^-) par barbotage du dichlore gazeux dans la soude modélisé par l'équation :

2. Équilibre et évolution.

2 2.1. Une eau de chlore est obtenue en saturant l'eau pure par $\text{Cl}_{2(g)}$ sous 1 bar , ce qui impose

$$[\text{Cl}_{2(aq)}] = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ de manière stationnaire.}$$

D'après la réaction N°②, calculer l'avancement volumique $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ à l'équilibre et en déduire la valeur du pH (on néglige l'avancement de la réaction ③ et l'autoprotolyse de l'eau). Pour simplifier l'écriture on pose $[\text{Cl}_{2(aq)}] = C$.

2 2.2. On part de l'état d'équilibre précédant. On supprime le barbotage de $\text{Cl}_{2(g)}$ et on ajoute de la soude de manière à fixer le pH initial à $pH_i = 5$.

Quel est le sens d'évolution spontanée de la réaction N°② ?

B- Coefficient de dissociation d'un acide:

1. L'acide chloroéthanoïque ClCH_2COOH , noté AH , est un acide faible dans l'eau, de $pK_A = 2,8$ à 25°C .

1 1.1. On considère une solution aqueuse d'acide AH de concentration molaire C , son coefficient de dissociation est noté α . Exprimer sa constante d'acidité K_A en fonction de α et C .1 1.2. En supposant désormais une dilution infinie, calculer la valeur limite de α .

2. La conductivité σ d'une solution d'acide chloroéthanoïque de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est $\sigma = 0,122 \text{ S.m}^{-1}$.

1 2.1. Donner l'expression de la conductivité σ de la solution en fonction de C , α et des conductivités molaires ioniques limites $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0$ et $\lambda_{\text{ClCH}_2\text{COO}^-}^0 = \lambda_{A^-}^0$.1 2.2. Calculer la valeur de α .

$$\text{On donne : } \Lambda_{AH}^0 = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 + \lambda_{A^-}^0 = 37,0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

2 2.3. Déterminer, en utilisant le résultat de la question 2.2. , la valeur de K_A . En déduire la valeur de pK_A et la comparer avec sa valeur donnée ci-dessus.

C- Dosage d'une soude carbonatée:

Le dioxyde de carbone CO_2 de l'air, se dissout dans une solution aqueuse de soude $Na_{(aq)}^+ + HO_{(aq)}^-$ trop longtemps exposée à l'air. Soit (S_1) la solution de soude carbonatée obtenue, on en prélève $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ que l'on va doser par une solution aqueuse (S_2) d'acide chlorhydrique $H_3O_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^-$ de concentration molaire $C_a = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Au cours du titrage, le pH varie en présentant deux sauts repérables par les indicateurs colorés de pH : La phénolphthaléine et l'hélianthine.

Données :

- En solution aqueuse, on confondra : CO_2, H_2O et H_2CO_3 .
- $pK_{A1}(H_2CO_3 / HCO_3^-) = 6,4$; $pK_{A2}(HCO_3^- / CO_3^{2-}) = 10,3$
- Zones de virage des indicateurs colorés : phénolphthaléine (incolore en dessous de $pH = 8,5$ et rose au-dessus) ; hélianthine : rose au-dessous de $pH = 3,4$ et jaune au-dessus de $pH = 4,4$.

1. On ajoute quelques gouttes de phénolphthaléine au volume V_1 . Quelle couleur prend la solution ? Justifier.
2. Le virage de l'indicateur est obtenu pour $V_2 = 19,0 \text{ mL}$ d'acide versé. Quelles sont les réactions de neutralisation acido-basique qui se sont déroulées jusqu'ici ?
3. On ajoute alors quelques gouttes d'hélianthine dont on observe le changement de couleur à $V_2' = 20,0 \text{ mL}$ d'acide versé. Indiquer les couleurs observées.
4. Que s'est-il passé comme réaction(s) dans la dernière partie du titrage ?
5. Calculer les concentrations des ions $HO_{(aq)}^-$ et $CO_{3(aq)}^{2-}$ dans la solution (S_1) de soude carbonatée.
6. Quelle était la concentration C_B de la solution de soude avant carbonatation ?

Equilibres d'oxydoréduction (10 points)**Données :**

- Le Faraday: $1 F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$; $M(PbO_2) = 239,2 \text{ g.mol}^{-1}$;
- On prendra $\frac{R.T}{F} \cdot \ln x = 0,06 \cdot \log x$ en volts à 298 K (température constante);
- Produit de solubilité de $PbSO_{4(s)}$ à 298 K : $K_s = 1,58 \cdot 10^{-8}$;
- L'acide sulfurique sera assimilé à un diacide fort, on peut donc l'écrire $2 H_3O_{(aq)}^+ + SO_{4(aq)}^{2-}$;
- On assimilera activité et concentration bien que la solution d'acide sulfurique ne soit pas diluée;
- On rappelle qu'une autonomie de 1 A.h correspond au fonctionnement d'une pile qui délivre une intensité de 1 A pendant une heure;
- Potentiels standard à $pH = 0$ et à 298 K :

Couple	$H_3O^+ / H_{2(g)}$	$O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$	$PbO_{2(s)} / PbSO_{4(s)}$	$Pb^{2+} / Pb_{(s)}$
$E^0 (V)$	0,00	1,23	1,69	-0,13

Parmi les utilisations du plomb, la fabrication des accumulateurs est l'une des plus importantes. On considère un accumulateur au plomb formé par deux demi- piles.

- La demi-pile (1) contient du dioxyde de plomb solide PbO_2 et du sulfate de plomb solide $PbSO_4$ déposés sur une grille de plomb Pb plongeant dans une solution d'acide sulfurique de concentration $C = 4 \text{ mol.L}^{-1}$.
- La demi-pile (2) contient du plomb Pb au contact de sulfate de plomb (II) solide $PbSO_4$ et de la solution d'acide sulfurique précédente. $PbSO_{4(s)}$ est pratiquement insoluble dans la solution d'acide sulfurique.

Les deux compartiments de l'accumulateur ne sont pas séparés.

1. Étude de la demi-pile (1)

La demi-réaction redox prépondérante de la demi-pile (1) met en jeu le couple $PbO_{2(s)} / PbSO_{4(s)}$.

1.1. Écrire l'équation de la demi-réaction de la demi-pile (1).

1.2. Exprimer de façon littérale le potentiel E_1 de l'électrode de plomb en fonction du potentiel standard $E^0_{(PbO_{2(s)} / PbSO_{4(s)})}$ et de la concentration C en acide sulfurique. Calculer E_1 .

2. Étude de la demi-pile (2)

La demi-réaction redox prépondérante de la demi-pile (2) met en jeu le couple $PbSO_{4(s)} / Pb_{(s)}$.

2.1. Écrire l'équation de la demi-réaction de la demi-pile (2).

2.2. Exprimer de façon littérale le potentiel E_2 de l'électrode de plomb en fonction du potentiel standard $E^0_{(Pb^{2+} / Pb)}$, du produit de solubilité K_s de $PbSO_{4(s)}$ et de C . Calculer E_2 .

3. Fonctionnement de l'accumulateur comme une pile

3.1. Dédire des questions précédentes les polarités des demi-piles de l'accumulateur.

3.2. Montrer que la force électromotrice (f.e.m.) de la pile dépend de la concentration en acide sulfurique.

3.3. Écrire l'équation-bilan de la réaction spontanée qui a eu lieu au cours du fonctionnement de cette pile (accumulateur).

3.4. L'accumulateur étudié comporte plusieurs plaques recouvertes de dioxyde de plomb PbO_2 de masse totale $m(PbO_2) = 170 \text{ g}$.

Calculer l'autonomie de cet accumulateur exprimée en ampère-heure ($A.h$).