
Concours Blanc 2

Physique - Chimie

L'emploi des calculatrices personnelles est interdit.

Chaque problème doit être traité sur des copies séparées.

Instructions générales

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la **rédaction**.

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 encadrés et non justifiés ne seront pas pris en compte**.

Toute application numérique ne comportant **pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points**.

Le candidat prendra soin de bien **numéroter les questions**.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble 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.

Chaque partie aura un poids équivalent. On s'attachera à y consacrer un temps équivalent.

PROBLEME 1 : GEOTHERMIE ET POMPE A CHALEUR

Le problème comporte plusieurs parties largement indépendantes.

Aide aux calculs $6^5 \approx 8.10^3$; $\sqrt{6,4} \approx 2,5$; $235/43 \approx 5,5$; $192/43 \approx 4,5$; $153/23 \approx 6,6$

PARTIE A : Géothermie

On considère une barre conductrice de longueur L dont la surface latérale est isolée thermiquement.

Sa masse volumique est notée ρ et sa capacité calorifique massique est notée C_m . On rappelle que l'unité de C_m est le $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$.

On note A l'aire de sa section droite. Enfin, on note λ la conductivité thermique du matériau. Le métal de la barre vérifie la loi phénoménologique de Fourier.

On suppose que toutes les grandeurs physiques ne dépendent que de l'abscisse x et du temps t . En $x = 0$ est placé un thermostat de température $T(x = 0) = T_1$ et en $x = L$ un thermostat de température $T(x = L) = T_2$.

1. Rappeler la relation entre la puissance thermique $\Phi(x, t)$ traversant une section du matériau située à l'abscisse x et le vecteur densité de courant thermique $j_{th}(x, t)$.

2. Enoncer la loi de Fourier de la conduction au sein d'un matériau homogène.

On considère une tranche de matériau située entre les abscisses x et $x + dx$, on note $T(x, t)$ la température locale de cette tranche mésoscopique à une date t .

3. Exprimer sa variation d'enthalpie entre les instants t et $t + dt$ en fonction de ρ, C_m, A, dx, dt et $\partial T / \partial t$.

4. Exprimer la chaleur échangée par cette tranche entre les instants t et $t + dt$, en fonction en particulier de $\partial^2 T / \partial x^2$.

5. En déduire l'équation de la chaleur que l'on mettra sous la forme :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

D étant la diffusivité du matériau

6. Donner l'expression de D en fonction de λ, ρ et C_m .

On admet que le temps caractéristique pour atteindre le régime permanent s'écrit : $\tau = \frac{L^\alpha}{D^\beta}$

7. Déterminer la valeur des coefficients α et β par analyse dimensionnelle de l'équation de la chaleur.

Géothermie très basse énergie

En géothermie très basse énergie, on utilise l'énergie stockée dans le sol à basse profondeur. La diffusivité thermique d'un sol sableux sec est de $D_{sol} = 0,2 \times 10^{-6} \text{ USI}$.

8. Déterminer avec un minimum de calculs un ordre de grandeur de la profondeur minimum d'utilisation dans ce sol afin que les fluctuations annuelles de température de l'air à sa surface y soient imperceptibles.



PARTIE B : Pompe à chaleur air / eau

9. Rappeler à l'aide d'un schéma annoté le principe élémentaire d'une **pompe à chaleur** fonctionnant entre deux sources de chaleur idéales, source chaude notée S_c et source froide notée S_f .

10. Le système considéré étant le **fluide de la machine**, justifier en particulier **le signe** des différents échanges thermiques W, Q_c, Q_f : W travail **reçu algébriquement par le fluide** sur un cycle, Q_c chaleur **reçue algébriquement par le fluide** de la source chaude et Q_f chaleur **reçue algébriquement par le fluide** de la source froide.

11. **Déterminer** le **COP** (coefficient de performance) ou efficacité de la machine **pour un fonctionnement réversible** en fonction de T_c et T_f , températures des sources chaudes et froides.

PARTIE C : Premier principe de la thermodynamique industrielle

On rappelle le premier principe de la thermodynamique industrielle (Formule de Zeuner) :

$$\left[h + g z + \frac{1}{2} c^2 \right]_{\text{entrée}}^{\text{sortie}} = w_{\text{massique indiqué}} + q_{\text{massique}}$$

12. A quel système, pour quel type de transformation, peut-on appliquer cette formule ?

Définir précisément chacun des termes.

Dans la suite les variations d'énergie cinétique et potentielle de pesanteur du fluide traversant chaque partie du dispositif sont **négligeables** devant les autres formes d'énergie.

13. Ecrire le premier principe de la thermodynamique industrielle dans ce cas.

PARTIE D : Diagramme des frigoris  tes de la PAC

On considère une PAC air / eau utilisée en hiver dont le fluide frigoris  tique est le R410A dont le diagramme des frigoris  tes est donné en annexe. Ce gaz n'a pas d'effet sur la couche d'ozone mais a un impact non négligeable sur le réchauffement climatique.

Le fluide est vaporisé entièrement (Etape 1-2) puis surchauffé de manière isobare (Etape 2-3), le compresseur isentrope (transformation isentropique) l'amène à une pression de 20 bars (Etape 3-4), le fluide est liquéfié (Etape 4-5) puis sous refroidi (Etape 5-6). Une détente isenthalpe le ramène à l'  tat 1.

On donne les coordonnées (h, P, s) suivants à différents   tats du cycle.

Les unités sont celles du diagramme fourni en Annexe.

Etat du fluide	h : Enthalpie massique en kJ.kg^{-1}	P : Pression en bars	s : Entropie massique en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Etat 1	240	5,0	
Etat 2 (Etat vapeur saturante)	h_2	5,0	
Etat 3 (vapeur surchauffée)	h_3	5,0	1900
Etat 4	h_4	20	
Etat 5	h_5	20	
Etat 6	240	20	

14. Représenter le cycle sur le diagramme des frigoris  tes fourni en **Annexe**, en justifiant de façon concise la position des six points. Orienter le cycle.

Le document annoté ou non doit être remis avec la copie.

On fera attention au changement d'échelle dans le document.

15. Déterminer graphiquement les valeurs numériques de : h_2, h_4, h_3, h_5 .

16. Expliquer pourquoi le condenseur est en contact avec la source chaude.

17. En négligeant les variations d'énergies cinétique et potentielle, déterminer littéralement, puis numériquement :

$$q_{1 \rightarrow 2}, q_{2 \rightarrow 3}, w_{3 \rightarrow 4}, q_{4 \rightarrow 5} \text{ et } q_{5 \rightarrow 6}.$$

18. Déterminer les grandeurs massiques w, q_c et q_f et commenter leurs valeur et signe.

19. En déduire la valeur approchée du COP (ou efficacité) de la PAC. Quel serait le COP idéal avec les mêmes températures extrêmes ?

20. Quel est le débit massique du fluide pour une puissance chauffante de la PAC de 5 kW ?

PROBLEME 2 : RECUPERATION D'ENERGIE VIBRATOIRE

Le présent problème traite de la récupération de l'énergie générée par les vibrations ambiantes, telles que les vibrations induites par l'utilisation d'appareils domestiques ou industriels.

Données pour tout le problème :

- Constante physique :

Permittivité diélectrique du vide : $\epsilon_0 = \frac{1}{36 \pi 10^9} F.m^{-1}$

- Théorème de Stokes :

Soit une surface ouverte S s'appuyant sur un contour fermé C dans une région de l'espace V où est défini un champ de vecteur $\vec{a}$, alors :

$$\oint_C \vec{a} \cdot d\vec{l} = \iint_S \text{rot}(\vec{a}) \cdot d\vec{S}$$

- Rotationnel en coordonnées cylindriques :

$$\text{rot} \vec{a} = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial a_z}{\partial \theta} - \frac{\partial a_\theta}{\partial z} \right) \vec{u}_r + \left(\frac{\partial a_r}{\partial z} - \frac{\partial a_z}{\partial r} \right) \vec{u}_\theta + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial(r a_\theta)}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial a_r}{\partial \theta} \right) \vec{u}_z$$

Un récupérateur d'énergie à partir de vibrations se compose typiquement de 4 unités : un dispositif mécanique permettant d'optimiser les vibrations mécaniques, un dispositif électromécanique dont l'objectif est de convertir l'énergie mécanique en énergie électrique, un circuit électrique d'extraction qui va effectuer la conversion de l'énergie électrique récupérée en énergie électrique exploitable, et enfin un dispositif de gestion et stockage de l'énergie (Figure 1).

PARTIE A : Description du dispositif mécanique

La première étape consiste à étudier le dispositif mécanique.

Supposons que l'on souhaite récupérer de l'énergie d'une source de vibrations à 200 Hz (ex : vibrations générées par un four à micro-ondes) pour une accélération maximale de $5 m.s^{-2}$. Dans ces conditions, la structure appelée boîtier (Figure 2), qui vibre, va se déplacer d'une amplitude d'environ $3 \mu m$. Puisqu'il est difficile d'imaginer récupérer de l'énergie sur une structure mécanique qui se déplace aussi faiblement, il faudra utiliser une structure mécanique résonante (modélisée par un système masse-ressort-amortisseur) qui permet d'amplifier le déplacement.

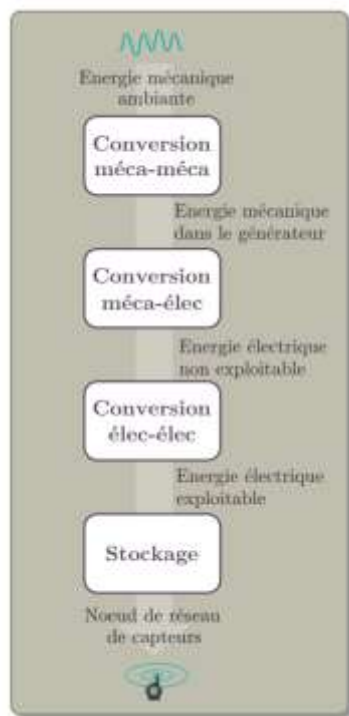


Figure 1. Structure d'un récupérateur d'énergie vibratoire

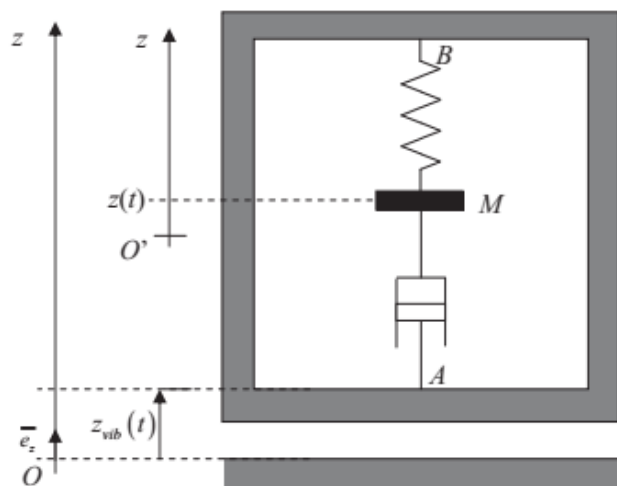


Figure 2. Structure mécanique résonante

(Source : Emmanuelle Arroyo, Récupération d'énergie à partir des vibrations ambiantes : dispositif électromagnétique et circuit électronique d'extraction synchrone, Université de Grenoble, 2012)

Le boîtier est soumis aux vibrations $z_{vib}(t)$ du milieu ambiant. On suppose que l'excitation est sinusoïdale et unidirectionnelle.

Les points du boîtier (dont A et B) oscillent donc verticalement à la pulsation ω avec une amplitude Z_{vib} dans le référentiel terrestre ($\mathcal{R}$) considéré comme galiléen muni d'un repère cartésien $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$.

Ainsi, la position du point A est repérée par sa cote : $z_{vib}(t) = Z_{vib} \sin(\omega t)$. Ce déplacement induit un déplacement relatif de la masse sismique, m , supposée ponctuelle et repérée par la position du point M . Cette dernière est reliée au boîtier vibrant via un ressort et via un amortisseur modélisant un amortissement visqueux λ . Le ressort de constante de raideur k , de longueur à vide l_0 , a son autre extrémité fixée au boîtier en B .

Suite à une vibration sinusoïdale, la position de M dans le référentiel du boîtier ($\mathcal{R}_S$), par rapport à sa position d'équilibre, est de la forme : $z(t) = Z \sin(\omega t + \varphi)$. Nous pouvons alors associer à $z_{vib}(t)$ et $z(t)$ les notations complexes $\underline{Z}_{vib}(j\omega)$ et $\underline{Z}(j\omega)$ reliées par la fonction de transfert $\underline{H}(j\omega)$ telle que :

$$\underline{H}(j\omega) = \frac{\underline{Z}(j\omega)}{\underline{Z}_{vib}(j\omega)} = \frac{\frac{\omega^2}{\omega_0^2}}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} + j \frac{\omega}{Q\omega_0}}$$

où ω_0 représente la pulsation de résonance et Q le facteur de qualité.

Par conséquent, si on ajuste la fréquence de résonance à celle des vibrations, avec un facteur de qualité de 100, l'amplitude de vibration de la masse sismique est de 300 μm . C'est sur ce principe que fonctionnent les microgénérateurs résonants.

PARTIE B : Conversion mécanique-électrique : généralités

Il existe trois méthodes différentes de transduction utilisables pour transformer l'énergie mécanique en énergie électrique : électrostatique, électromagnétique ou piézoélectrique. Les deux premières seront étudiées dans ce problème.

Le tableau suivant compare les densités d'énergie récupérables pour les trois types de transduction.

Type de transduction	Electrostatique	Electromagnétique	Piézoélectrique
Densité d'énergie maximum en pratique	4 mJ.cm^{-3}	4 mJ.cm^{-3}	18 mJ.cm^{-3}
Densité d'énergie maximum en théorie	44 mJ.cm^{-3}	400 mJ.cm^{-3}	335 mJ.cm^{-3}

En utilisant les documents et explications précédemment fournies dans les PARTIE A et PARTIE B, répondre aux questions suivantes.

21. Quelles sont les limitations d'un récupérateur d'énergie vibratoire ?
22. Quels sont l'avantage et le risque d'appliquer des vibrations avec des accélérations importantes à un dispositif récupérateur d'énergie ?
23. Vérifier qu'une structure qui vibre à 200 Hz avec une accélération de 5 m.s^{-2} a une amplitude de déplacement d'environ 3 μm . Quel est l'ordre de grandeur de l'énergie maximale théorique récupérable pour une masse de 1 gramme ?
24. Justifier l'intérêt que la fréquence de résonance corresponde à la fréquence des vibrations. Montrer alors qu'avec un facteur de qualité de 100, l'amplitude de vibration de la masse sismique est de 300 μm .

PARTIE C : Transduction électrostatique

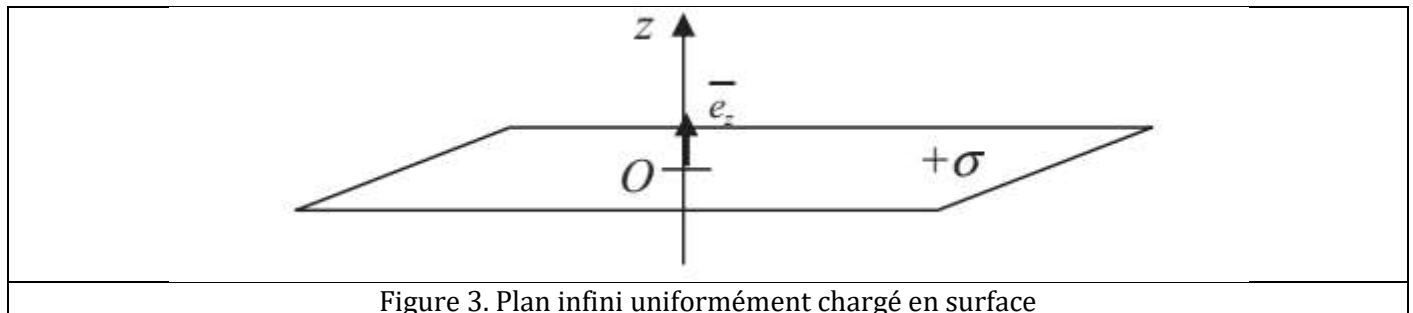
Les microgénérateurs électrostatiques produisent de l'énergie électrique grâce à la variation d'une capacité constituée d'un conducteur mobile (la masse sismique) et d'un conducteur fixe associé à la structure. Si cette capacité est initialement chargée par une source de tension continue U , alors la variation de cette capacité permet de multiplier l'énergie de la source d'alimentation.

Dans tout le problème, on supposera que l'on se place dans de l'air, de permittivité ϵ_0 .

On considère, dans un premier temps, un plan infini uniformément chargé en surface, perpendiculaire à l'axe (Oz) de vecteur unitaire associé $\vec{e}_z$ et centré en O (Figure 3). La densité surfacique de charges est positive et vaut $+\sigma$.

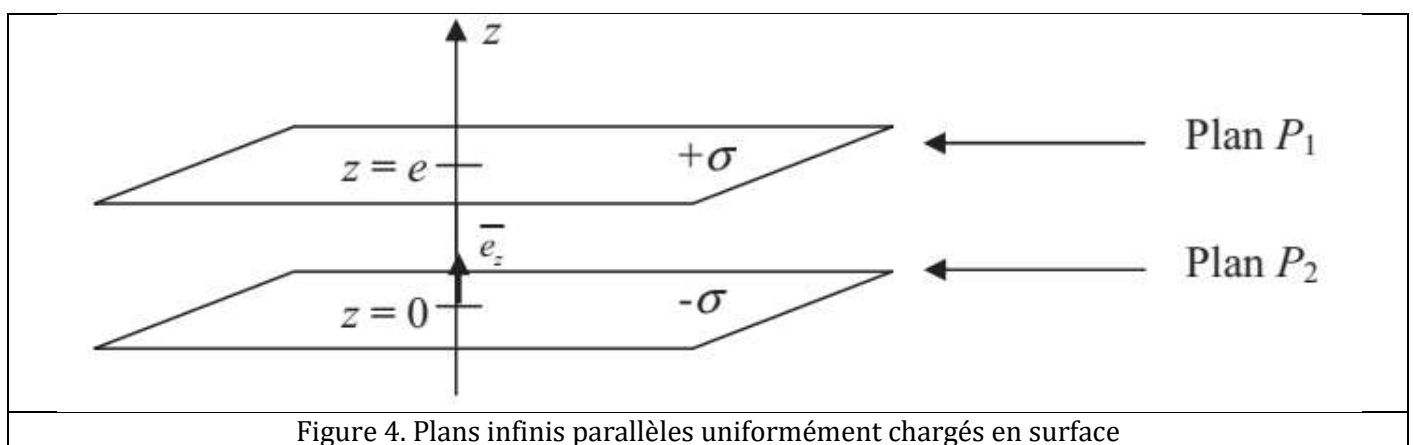
25. Rappeler le théorème de Gauss, en précisant de quelle équation de Maxwell il découle et sa validité.

26. Après avoir étudié les symétries et invariances du problème, donner les expressions des vecteurs champs électriques $\vec{E}_+$ et $\vec{E}_-$ créés respectivement dans chacun des deux demi-espaces $z > 0$ et $z < 0$ et séparés par ce plan.



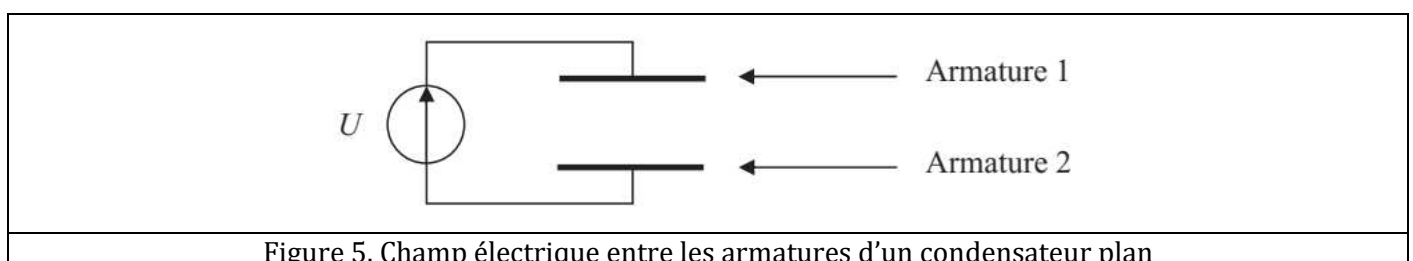
On considère maintenant deux plans infinis parallèles P_1 et P_2 , uniformément chargés en surface et perpendiculaires à l'axe (Oz) de vecteur unitaire associé $\vec{e}_z$ (Figure 4). Le plan P_1 possède une densité surfacique de charges positives $+\sigma$ et le plan P_2 une densité surfacique de charges négatives $-\sigma$. Ces plans sont séparés d'une distance e .

27. Donner les expressions des vecteurs champs électriques $\vec{E}$ existant entre les plans ainsi que $\vec{E}_{z>e}$ et $\vec{E}_{z<0}$ créés respectivement dans chacun des deux demi-espaces $z > e$ et $z < 0$.



Un condensateur plan n'est pas constitué de plans infinis mais d'armatures de grandes dimensions par rapport à la distance les séparant, ce qui permet de négliger les effets de bord. Aussi, l'expression de l'intensité du champ électrique $\vec{E}$ régnant entre les armatures sera considérée identique à celle trouvée, entre les plans, à la question précédente. Les densités superficielles de charges, $+\sigma$ pour l'armature 1 et $-\sigma$ pour l'armature 2, sont dues à une source de tension continue U positive qui les relie (Figure 5).

28. Déterminer l'expression de la capacité C du condensateur plan constitué de ces deux armatures métalliques très fines, de surface circulaire S , distantes de $e = d$.



La distance entre les deux armatures n'est plus constante mais vaut $e(t) = d + z(t)$ avec $z(t) = Z \sin(\omega t + \varphi)$ avec $d > |z(t)|$; l'armature 1 correspond à la masse vibrante et l'armature 2 reste fixe par rapport au boîtier. Le condensateur ainsi constitué possède une capacité variable $C(z)$ comprise entre C_{max} et C_{min} .

29. Donner les expressions de C_{max} et C_{min} en fonction de ε_0 , S , d et Z .

Au vu des fréquences envisagées plus haut, on peut considérer que l'étude se place dans les **conditions de l'ARQS**. Dans ces conditions, on a l'inégalité suivante : $R\omega \ll c$ où R représente le rayon des armatures du condensateur et c la célérité des ondes électromagnétiques dans le vide.

On pose aussi : $\varepsilon_0 \mu_0 c^2 = 1$ où c représente la vitesse de la lumière dans le vide. Le déplacement de l'armature 1 entraîne donc une variation de sa charge sous la forme : $q(t) = q_{max} \sin(\omega t + \varphi)$.

30. Rappeler la définition et les conditions d'application de l'ARQS. La variation du champ électrique est à l'origine de l'existence d'un courant de déplacement. Montrer qu'il peut se mettre sous la forme :

$$\vec{J}_D = -\frac{1}{\pi R^2} \frac{dq}{dt} \vec{u}_z$$

31. En utilisant l'équation de Maxwell-Ampère, donner alors l'expression du champ magnétique existant (pour $r = R$) entre les deux armatures du condensateur.

32. Rappeler l'expression de la densité volumique d'énergie électromagnétique w (ou u_{EM}). Comparer les ordres de grandeur des termes électrique et magnétique dans le cadre de l'ARQS. Montrer alors qu'il est possible de négliger le terme magnétique par rapport à l'électrique.

33. Donner la définition du vecteur de Poynting. Exprimer alors la puissance rayonnée à travers la surface latérale du condensateur. Conclure.

34. Exprimer alors l'énergie électrostatique W_e emmagasinée dans le condensateur en fonction de C et de U .

Le condensateur variable va fonctionner à charge constante. Le principe de fonctionnement sur une période T (un cycle) est le suivant. Il fait référence à la Figure 6.

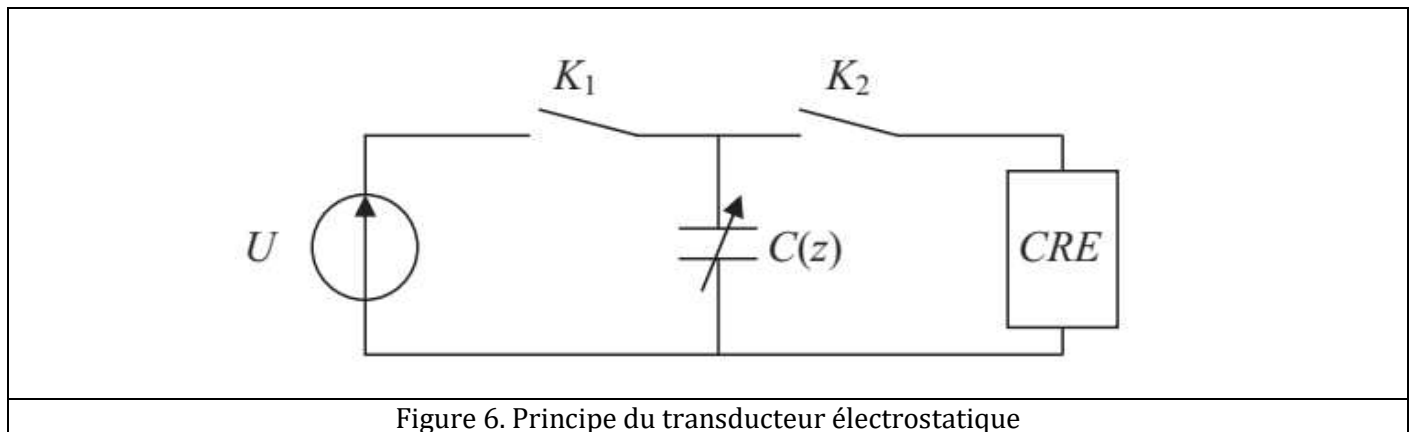


Figure 6. Principe du transducteur électrostatique

Lorsque l'armature 1 est en $z(t) = -Z$, la capacité est initialement chargée à $q_{max} = C_{max}U$ (interrupteur K_1 fermé et K_2 ouvert). On ouvre K_1 et l'armature mobile s'éloigne pour effectuer son parcours. Lorsqu'elle est parvenue en $z(t) = +Z$, l'énergie W emmagasinée dans le condensateur variable a changé. Cette énergie est alors transférée à un circuit récupérateur d'énergie CRE (interrupteurs K_1 ouvert et K_2 fermé). Puis, l'armature mobile revient en $z(t) = -Z$ où la capacité va être rechargée.

35. Montrer que l'énergie W emmagasinée par le condensateur variable sur une période T vaut :

$$W = \frac{1}{2} (C_{max} - C_{min}) \frac{C_{max}}{C_{min}} U^2$$

PARTIE D : Transduction électromagnétique

36. A partir du schéma de principe indiqué en Figure 7 et du **Document 1**, expliquer le principe de la transduction électromagnétique. On rappellera en particulier en la démontrant de quelle équation de Maxwell découle la loi de Faraday, rappelée en **Document 1**.

Cette résolution de problème devra présenter de manière claire une démarche scientifique détaillée et basée, d'une part sur les documents fournis, et d'autre part sur les connaissances du candidat. Toute tentative de réponse pertinente, même incomplète, sera prise en compte lors de la notation.

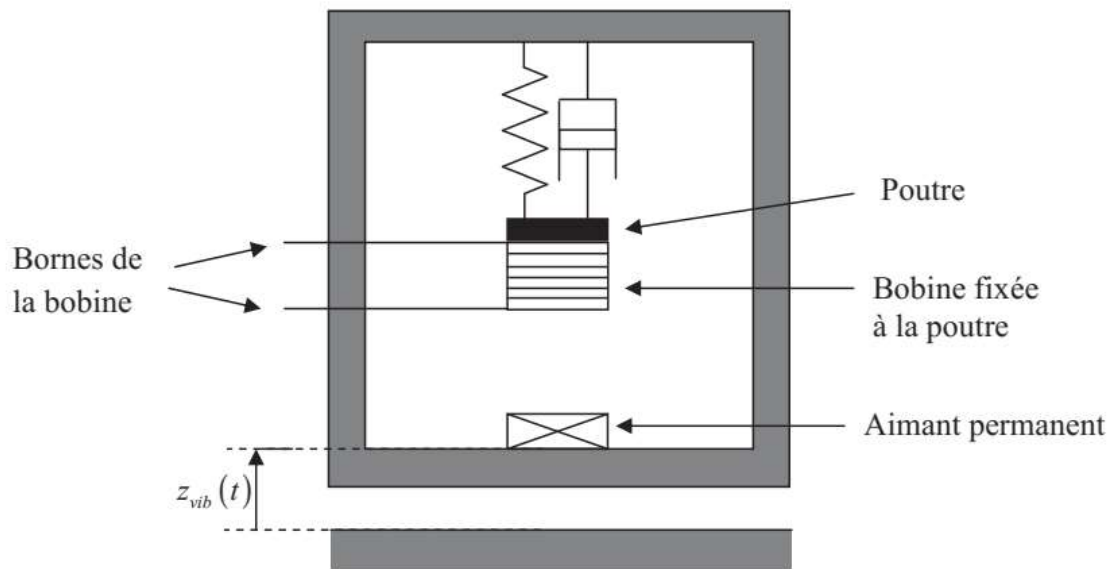


Figure 7. Principe d'un transducteur électromagnétique

Document 1 – Rappels sur l'induction électromagnétique

Loi de Faraday : Une modification du flux du champ magnétique à travers un circuit entraîne la naissance d'une force électromotrice, e_{fem} , dans ce même circuit selon la loi suivante :

$$e_{fem} = - \frac{d\Phi}{dt}$$

Flux du champ magnétique :

$$\phi = \iint_S \vec{B} \cdot \vec{dS}$$

PROBLEME 3 : TRAITEMENT D'UNE EAU DE PISCINE

Ce problème s'intéresse au traitement et au contrôle d'une eau de piscine. Toutes les parties sont largement indépendantes.

Données pour tout le problème :

Masses molaires :

Elément	Na (Z = 11)	Cl (Z = 17)
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	23,0	35,5

Couples Redox : $Cl_{2(g)} / Cl_{(aq)}^-$; $H_{(aq)}^+ / H_{2(g)}$

Couples acido-basique :

$H_3O_{(aq)}^+ / H_2O_{(l)}$	$HSO_4^-(aq) / SO_4^{2-}(aq)$	$HCO_3^-(aq) / CO_3^{2-}(aq)$	$HClO_{(aq)} / ClO_{(aq)}^-$ $pK_A = 7,5$
------------------------------	-------------------------------	-------------------------------	--

Enthalpies de formations :

Composé	$NaHCO_3(s)$	$Na_2CO_3(s)$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$
$\Delta_r H^0 (kJ \cdot mol^{-1})$	-950	-1130	-394	-242

Loi de Van't Hoff : (avec $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

$$\frac{d(\ln K^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Aide aux calculs : on pourra se servir des approximations suivantes

$\frac{1}{298} \approx 3,5 \times 10^{-3}$	$\frac{134}{8,314} \approx 16$	$e^{16} \approx 8 \times 10^6$	$e^{0,06} \approx 1,1$	$5 \times 13 = 65$	$6,8 \times 35,5 \approx 240$
$\frac{1}{393} \approx 2,5 \times 10^{-3}$	$\frac{8,314}{134} \approx 0,06$	$e^{-16} \approx 1,1 \times 10^{-7}$	$e^{-0,06} \approx 0,9$	$5 \times 13,5 \approx 68$	$6,8 \times 58,5 \approx 390$

PARTIE A : NETTOYAGE PAR ELECTROLYSE

Dans cette partie, on s'intéresse à un système de désinfection de l'eau de piscine par électrolyse au sel.

Document 2 - Électrolyse de sel

« L'électrolyse de sel » est un système de désinfection de l'eau de piscine dont le principe est de fabriquer du « chlore actif » à partir du sel préalablement dissous dans l'eau de la piscine.

Une petite quantité de chlore est libérée de façon permanente, ce qui assure la désinfection de l'eau. Conseil : adjoindre à l'électrolyseur une régulation de pH automatique car le procédé d'électrolyse fait monter le pH de l'eau.

D'après <http://www.piscine-clic.com/>

Document 3 - Fonctionnement de « l'électrolyse de sel »

Du sel est mis directement dans la piscine (environ $4,0 \text{ g} \cdot L^{-1}$ - la mer étant 9 fois plus salée).

Dès que le système de filtration est en marche, le cycle de transformation en 3 étapes peut commencer :

1. Formation de « chlore actif »

Une cellule d'électrolyseur, munie d'électrodes en titane, est placée sur le circuit de filtration, en aval, sur le circuit « retour piscine ».

Ces électrodes sont polarisées par un courant continu à basse tension (4 à 7 V).

Quand l'eau passe entre les électrodes, il se produit :

- sur l'électrode positive (+) l'oxydation des ions chlorure qui aboutit à la formation de dichlore ;
- sur l'électrode négative (-) la réduction des molécules d'eau qui donne, des ions HO^- et du dihydrogène gazeux ;
- en réagissant sur les ions HO^- , le dichlore se transforme en ion hypochlorite.

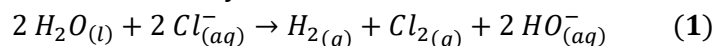
2. Action désinfectante du « chlore actif »

Comme le dichlore, l'ion hypochlorite ClO^- en solution aqueuse est un puissant désinfectant qui élimine les micro-organismes pathogènes (bactéries, virus, algues...) avec une grande efficacité.

3. Régénération des ions chlorure

Une fois sa mission désinfectante accomplie et sous l'effet des UV, les ions hypochlorite sont à nouveau transformés sous forme d'ions chlorure. C'est pourquoi on n'a jamais cette sensation désagréable de chlore dans la piscine.

37. Les ions chlorure, la molécule de dichlore, etc. correspondent à l'élément chlore. Qu'est-ce qui caractérise un élément comme celui du chlore ?
38. Donner la définition d'un oxydant.
39. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction se produisant à l'électrode positive de l'électrolyseur. Comment nomme-t-on cette électrode ?
40. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction se produisant à l'électrode négative en milieu basique. Comment nomme-t-on cette électrode ?
41. Montrer que l'équation bilan de l'électrolyse est :

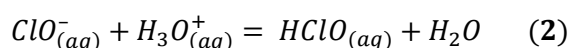


PARTIE B : REGULATION DU PH

Lors d'un contrôle de pH, la sonde mesure la valeur **pH = 8,5**. Le pH de cette eau, plus élevé que celui de l'humour aqueux de l'œil humain ($\text{pH} = 7,4$), est responsable de l'irritation des yeux.

42. À ce pH mesuré, indiquer l'espèce prédominante du couple $\text{HClO}_{(aq)}/\text{ClO}^-_{(aq)}$.
43. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide de ce couple avec l'eau et en déduire l'expression de la constante d'acidité K_A de ce couple.
44. Montrer alors que le rapport des concentrations en acide hypochloreux $\text{HClO}_{(aq)}$ et en ions hypochlorite $\text{ClO}^-_{(aq)}$ lors de ce contrôle est de 10%.

Pour rétablir la valeur du pH au niveau "idéal", la pompe injecte une quantité de 0,10 mol d'acide chlorhydrique dans l'eau de la piscine, sans variation notable du volume, $V = 1,0 \times 10^5 \text{ L}$, de l'eau contenue dans la piscine. L'équation de la réaction associée à la transformation qui se produit est :



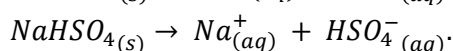
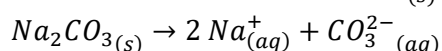
45. Exprimer la constante d'équilibre K de cette réaction en fonction de K_A . Calculer K .
46. Calculer la valeur du quotient réactionnel initial, $Q_r(0)$, au moment de l'injection d'acide chlorhydrique en prenant la valeur du rapport $[\text{ClO}^-]/[\text{HClO}]$ calculé précédemment.
47. En déduire le sens d'évolution de la réaction d'équation (2) et donc, montrer que le pH de l'eau de la piscine diminue.

En réalité, il est plus courant pour les particuliers d'utiliser deux produits en granulés pour piscines appelés pH-plus®, pour augmenter le pH de l'eau, et pH-moins®, pour diminuer le pH de l'eau. Malheureusement, l'étiquette des produits n'est plus totalement lisible (**Document 4**).

Document 4 – Etiquette des produits



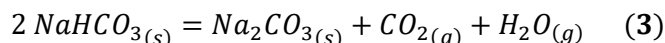
On donne les équations de dissolution des composés ioniques $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$ et $\text{NaHSO}_{4(s)}$:



48. À partir du **Document 4** et des données présentes en début de sujet, déterminer, en justifiant précisément la réponse, le produit à utiliser pour retrouver un pH optimal. On identifiera notamment laquelle des deux espèces chimiques correspond aux granulés « pH-moins® » et « pH-plus® ».

PARTIE C : SYNTHÈSE DES GRANULES DE RÉGULATION DE PH

Les granulés de $Na_2CO_{3(s)}$ peuvent être préparés selon le procédé Solvay à partir d'hydrogénocarbonate de sodium selon la réaction :



49. Calculer l'enthalpie standard de la réaction (4) et commenter le résultat.

La constante d'équilibre à une température $T_1 = 298 K$, vaut $K_1^0 = 5,0 \times 10^{-7}$.

50. En se plaçant dans l'approximation d'Ellingham, établir l'expression de la constante de la réaction K_2^0 à $T_2 = 393 K$. Réaliser l'application numérique.

51. Justifier que cette réaction soit favorisée à haute température.

52. A température constante, comment choisir la pression pour optimiser la réaction dans le sens direct ? Justifier.

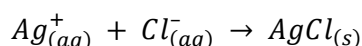
Dans une enceinte de volume constant, on introduit une quantité de $NaHCO_{3(s)}$, en excès, à 393 K.

53. Quand l'équilibre est atteint, exprimer le quotient réactionnel, puis calculer la pression des deux constituants gazeux. En déduire la pression totale.

PARTIE D : DOSAGE DES IONS CHLORURES CONTENUS DANS UNE EAU

Pour que l'électrolyse soit efficace, l'eau de piscine doit contenir entre 3 et 5 grammes de sel (Na^+ , Cl^-) par litre. Pour s'assurer du bon fonctionnement du système de désinfection de sa piscine, un chimiste prélève un échantillon d'eau de piscine qu'il va analyser dans son laboratoire.

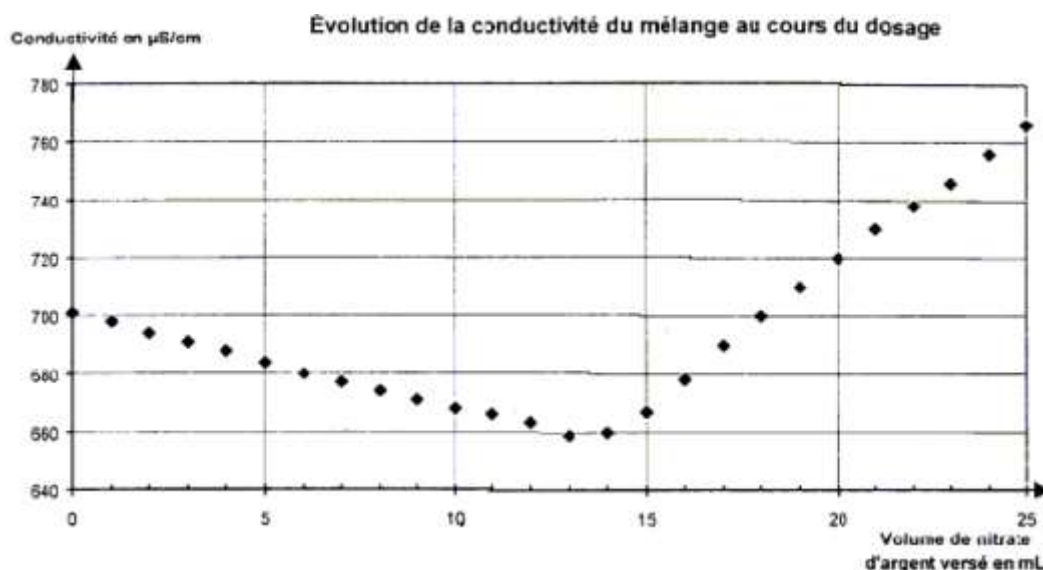
Il procède à un dosage conductimétrique des ions chlorure présents dans l'eau de piscine par les ions argent. L'équation de la réaction support du titrage est la suivante :



Protocole du dosage :

- Remplir la burette graduée avec la solution aqueuse titrante de nitrate d'argent ($Ag_{(aq)}^+ + NO_3_{(aq)}^-$) de concentration $c = 0,050 \text{ mol. L}^{-1}$.
- Dans un bécher de 200 mL, introduire précisément 10,0 mL d'eau de piscine prélevée et ajouter 90 mL d'eau distillée.
- Placer, dans le bécher, la cellule conductimétrique reliée au conductimètre.
- Verser des volumes successifs de 1,0 mL de solution de nitrate d'argent dans le bécher en maintenant en permanence une agitation.
- Relever après chaque addition la conductivité σ de la solution obtenue et rassembler les résultats dans un tableau.

Le tracé de l'évolution de la conductivité σ en fonction du volume de solution titrante versé est représenté ci-dessous :



Questions au dos

54. Quelles verreries doit-on utiliser pour introduire dans le bécher les 10,0 *mL* d'eau de piscine à doser, puis les 90 *mL* d'eau distillée ? Justifier.
55. Interpréter qualitativement les variations de la conductivité avant et après l'équivalence.
56. En explicitant votre démarche, déterminer la concentration molaire en ions chlorure de l'eau de piscine.
57. Est-il nécessaire de rajouter du sel dans la piscine ? Justifier.