

Devoir surveillé n°5 :

Durée : 4h. Ce sujet comporte 3 problèmes indépendants. Calculatrice autorisée.

Exercice n°1 : Nettoyage par électrolyse d'une piscine (inspiré de CCP TSI 2017)

On s'intéresse à un système de désinfection de l'eau de piscine par électrolyse au sel.

Document 1 - 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.

Document 2 - Fonctionnement de « l'électrolyse de sel »

Du sel est mis directement dans la piscine (environ $4,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 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 de l'eau produisant un dégagement de 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.

Données :

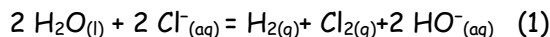
Constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Couples rédox : $E^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq}))$, $E^\circ(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g}))$, $E^\circ(\text{ClO}^-(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{g}))$

Couples acido-basiques : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{pKa}(\text{HSO}_4^-(\text{aq})/\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})) = 1.9$, $\text{pKa}(\text{HCO}_3^-(\text{aq})/\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) = 6.3$, $\text{pKa}(\text{HClO}(\text{aq})/\text{ClO}^-(\text{aq})) = 7.5$

Masses molaires atomiques (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : $M(\text{O}) = 16.0$; $M(\text{Na}) = 23.0$; $M(\text{Cl}) = 35.5$; $M(\text{C}) = 12$, $M(\text{Ca}) = 40$.

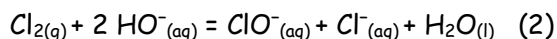
- 1) Les ions chlorure, la molécule de dichlore... correspondent à l'élément chlore. A quelle famille appartient l'élément chlore?
- 2) Donner la définition d'un oxydant.
- 3) Écrire la demi-équation d'oxydoréduction se produisant à l'électrode positive de l'électrolyseur.
- 4) Écrire la demi-équation d'oxydoréduction se produisant à l'électrode négative
- 5) En déduire l'équation bilan de l'électrolyse.
- 6) La réaction se faisant en milieu légèrement basique, on fait apparaître dans l'équation bilan d'une réaction rédox les ions OH^- plutôt que H^+ . Montrer que l'équation bilan de l'électrolyse est alors :



La tension aux bornes de la cellule d'électrolyse est de 7,0 V et l'intensité du courant est de 15 A. Sur la notice de la cellule d'électrolyseur, on peut lire : « production de dichlore : 19 g/h ».

- 7) Montrer que la masse de dichlore produite est conforme à l'information indiquée sur la notice.

Les ions hydroxyde et le dichlore formés sont consommés lors d'une nouvelle transformation chimique, supposée rapide et totale, dont l'équation est :



- 8) Déterminer les nombres d'oxydation du chlore dans Cl_2 , ClO^- et Cl^- .
- 9) En déduire le nom donné à la réaction (2).

La régulation du pH est essentielle dans le traitement de l'eau des piscines.

En s'assurant que le pH de l'eau est proche de 7,4 (valeur du pH du liquide lacrymal), il est notamment possible de réduire la sensation de picotement des yeux. Un écart de 0,2 par rapport à cette valeur est acceptable.

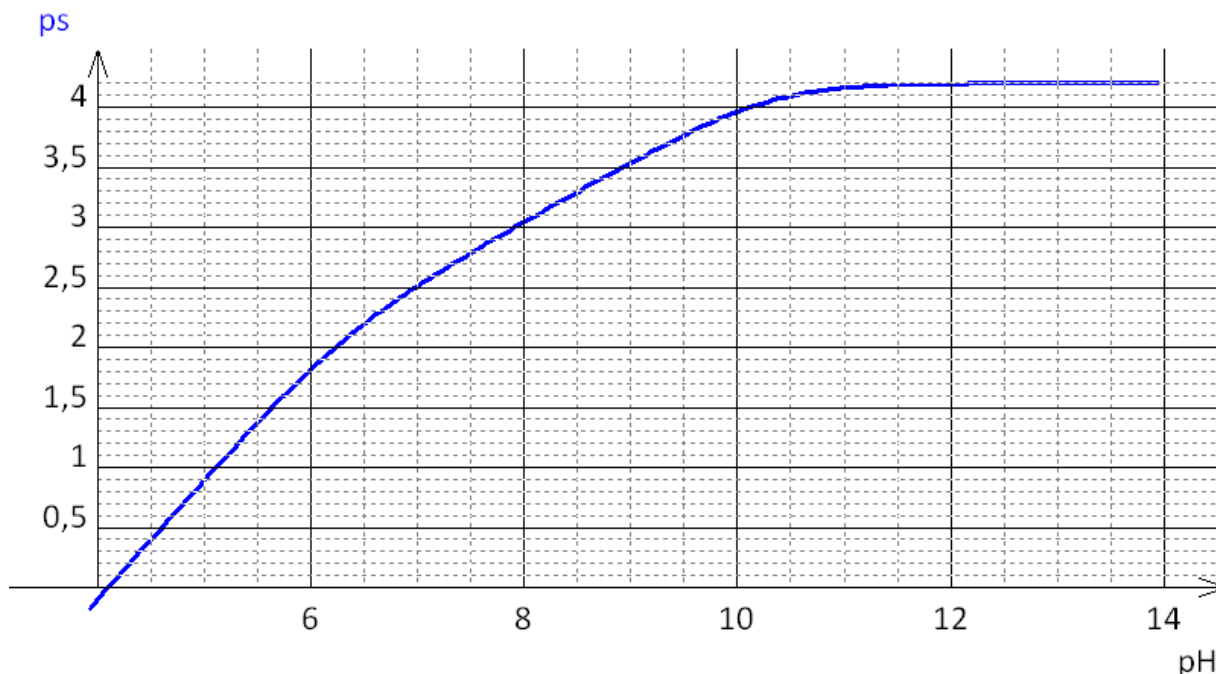
On réalise un contrôle de pH de l'eau de la piscine. On mesure la valeur $\text{pH} = 8,2$.

- 10) A ce pH, indiquer l'espèce prédominante du couple $\text{HClO}_{(aq)}/\text{ClO}^-_{(aq)}$.
- 11) Calculer le rapport des concentrations de ces espèces.

Si le pH est supérieur à 8, l'eau devient trouble et blanchâtre : on observe la précipitation des ions calcium Ca^{2+} sous la forme de calcaire ou carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(s)}$. A 298K, le produit de solubilité du calcaire est $K_s = 10^{-8,4}$.

- 12) Ecrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium dans l'eau en négligeant dans cette question les propriétés basiques des ions carbonate. Exprimer alors la solubilité du carbonate de calcium et en déduire sa valeur à 298 K exprimée en mg.L^{-1} .
- 13) En réalité, la solubilité dans l'eau pure à 298 K est de l'ordre de 15 mg.L^{-1} , évaluer, à l'aide du graphe ci-dessous, le pH d'une solution saturée en carbonate de calcium. En déduire les espèces majoritairement présentes dans le milieu.

On donne ci-après la courbe de $\text{ps} = -\log(s/C^\circ)$ en fonction du pH où s représente la solubilité du carbonate de calcium.



14) Comment varie la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau si le pH diminue.

On dispose de 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 (Figure 1).



Figure 1 - Étiquettes des produits

- 15) Donner la signification du pictogramme situé sur l'étiquette de gauche (granulés de Na_2CO_3) et en déduire les précautions à prendre lors de l'utilisation du produit.
- 16) Ecrire les équations de dissolution des composés ioniques $\text{Na}_2\text{CO}_3(s)$ et $\text{NaHSO}_4(s)$.
- 17) En justifiant précisément la réponse, déterminer le produit à utiliser pour retrouver un pH optimal et en déduire les espèces chimiques présentes dans les granulés « pH-moins » et « pH-plus ».

Exercice n°2 : Mesure de la constante de gravitation universelle

Une balance de torsion est un appareil servant à mesurer de très faibles forces à l'aide d'un pendule de torsion.

Newton a montré que la force qui s'exerce entre deux masses M et m situées à la distance r est $F = G.M.m / r^2$.

En utilisant une balance de torsion très sensible, Cavendish a fait la première mesure de la constante de gravitation en 1798 et a ainsi pu calculer la masse de la Terre.

A. Le pendule de torsion

Un pendule de torsion possède une barre horizontale, le fléau, avec deux petites sphères de masse m à chacune de ses extrémités, suspendue à un fil de torsion qui exerce un couple de rappel, proportionnel à l'angle de torsion θ , $\Gamma = -C\theta$ (cf. Figure 1).

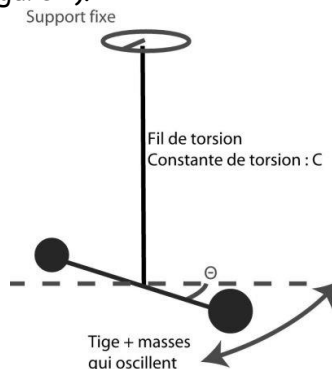


Figure 1

On rappelle que le moment d'inertie d'une masse ponctuelle m située à une distance l de l'axe de rotation est égal à $J = ml^2$. On néglige le moment d'inertie du fléau.

Le référentiel terrestre est supposé galiléen.

- 1) On écarte la tige de sa position d'équilibre. En supposant les frottements négligeables, établir l'équation différentielle vérifiée par l'angle θ .
- 2) En déduire l'expression de la période propre des oscillations.
- 3) On mesure la période des oscillations : $T = 371$ s. En déduire la constante de torsion C .

On donne :

- Longueur du fléau : $2l = 1.8$ m ;
- Masses fixées à la tige : $m = 0.73$ kg

B. Expériences de Cavendish et de Boys

Initialement, les petites sphères sont à l'équilibre, $\theta = 0$. Lorsque l'on approche 2 autres sphères plus massives de masse M de chacune des extrémités du pendule, la force d'attraction gravitationnelle entre les deux types de sphères va produire un couple tendant à faire tourner le fléau, entraînant une torsion du fil.

Le système va d'abord osciller puis sous l'effet des frottements se stabiliser en une nouvelle position d'équilibre fonction de la force étudiée, que l'on note α . La mesure de l'angle α va donc permettre de déterminer la valeur de G .

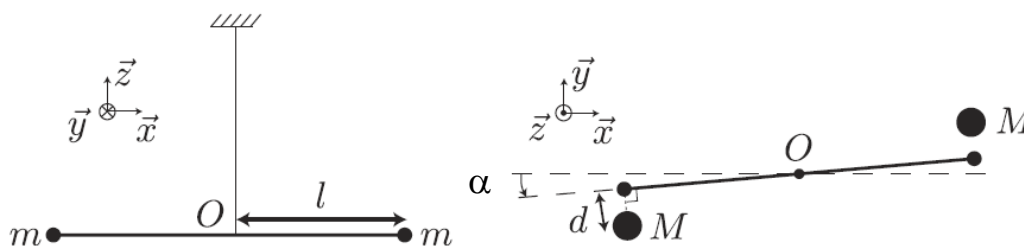


Figure 2

- Masses extérieures $M = 158$ kg ;
- $d = 20$ cm.

- 1) Etablir la relation traduisant l'équilibre du fléau.
- 2) En déduire l'expression de la déviation angulaire α en fonction des masses m et M , de l , d et G .

Pour déterminer α , Cavendish faisait une mesure du déplacement d'une des extrémités. Boys utilisait un petit miroir solidaire de la tige, disposé dans l'axe de la tige et éclairé par un spot lumineux. La lumière réfléchiée est projetée sur un écran situé à une distance D .

La déviation d'un faisceau optique réfléchi par le miroir permettait de mesurer l'angle avec une grande précision car la déviation du faisceau est le double de celle du miroir (cf. figure 3).

Pour une distance $D = 1.14$ m, on observe un déplacement de $X = 2,42$ mm du spot lumineux sur l'écran.

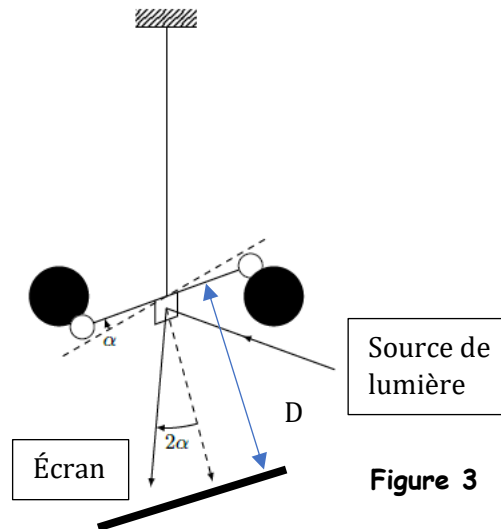
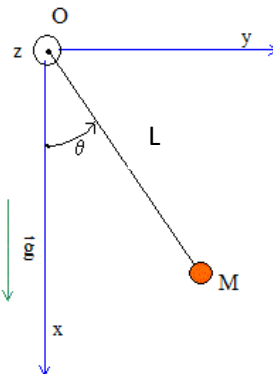


Figure 3

- 3) Exprimer l'angle α en fonction de D et de X .
- 4) En déduire la valeur de G .

Lorsqu'il a réalisé son expérience, Cavendish ne cherchait pas à mesurer G mais à déterminer la masse de la Terre. Pour cela, Cavendish mesura également la période T d'un pendule pesant réalisé en suspendant une des particules de masse m à un fil inextensible de longueur L .



- 5) Dans l'hypothèse d'une masse m ponctuelle et en l'absence de frottements, établir l'équation différentielle vérifiée par l'angle θ .
- 6) En déduire l'expression de la période des petites oscillations T en fonction de g , norme du champ de pesanteur, et de la longueur du fil L .
- 7) On note R_T le rayon de la Terre. Exprimer g en fonction de G , M et R_T . On précisera les simplifications utilisées.
- 8) Montrer que l'on peut déduire la masse de la Terre M_T en fonction de R_T , L , T et du résultat de la mesure que vous avez proposée à la question 3.
- 9) On mesure pour $L = 0.5$ m, une période $T = 1.35$ s. En déduire la masse de la Terre.
On donne $R_T = 6400$ km.

Exercice n° 3 : La séquestration du dioxyde de carbone (Agro Vêto TB 2011)

Les activités humaines ont accru sensiblement le taux de la concentration de CO_2 dans l'atmosphère : autour de 280 ppm il y a 250 ans, il est actuellement de 387 ppm (soit une augmentation de 38 %). Afin de ne pas dépasser la limite de 450 ppm au-delà de laquelle les conséquences les plus dramatiques du réchauffement climatique seront inévitables de nombreuses options sont envisagées afin de limiter les rejets de CO_2 dans l'atmosphère.

Données :

Masse volumique de l'océan : $\rho_0 = 1,03 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

Température de l'océan : $T_0 = 280 \text{ K}$

Pression à la surface de l'océan : $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Masse molaire de CO_2 : $M = 44,0 \text{ g.mol}^{-1}$

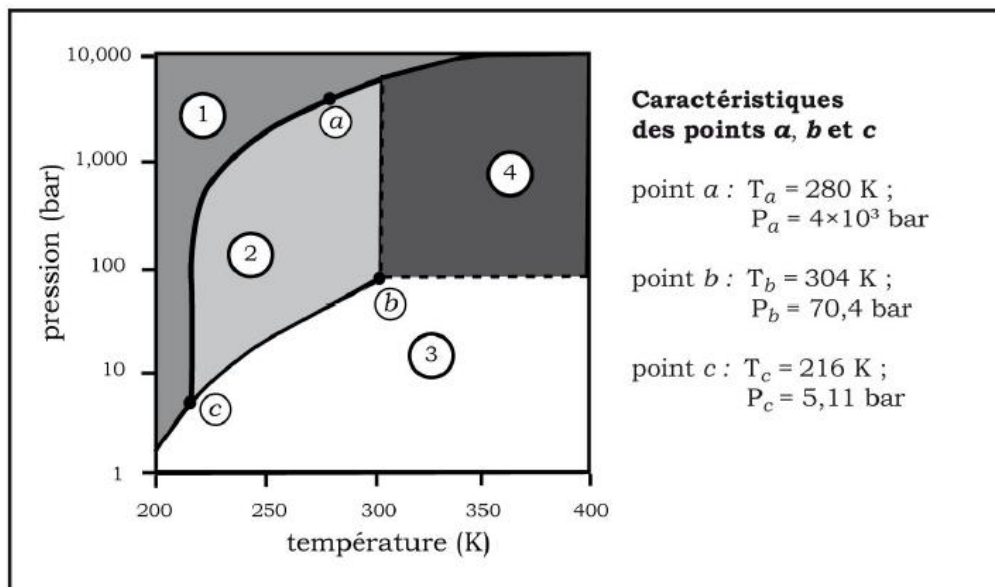
Chaleur latente de vaporisation du CO_2 : $L_{vap} = 25,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Une première proposition un peu simple consiste à former des blocs de CO_2 solide à l'aide d'installations frigorifiques puis de les laisser tomber dans des fosses marines. On effectue les approximations suivantes :

- L'océan est un fluide homogène au repos, de température constante, incompressible et indilatable.
- Les blocs de CO_2 sont incompressibles et indilatables. Ils ont de plus une masse constante tout au long de la descente dans la fosse (approximation forte).

Condition de séquestration du CO_2 solide.

On propose le diagramme de phases du CO_2 :

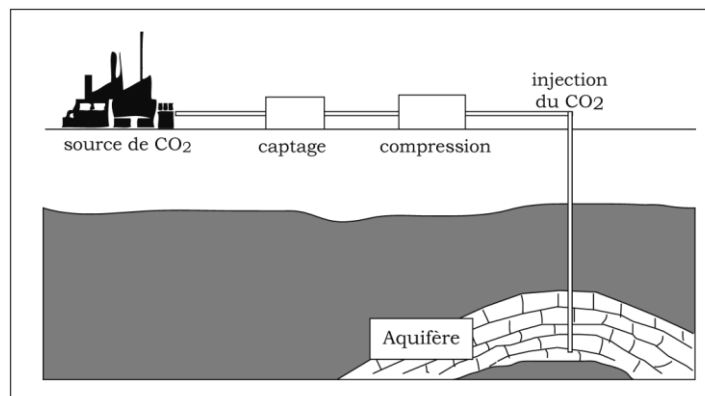


- 1) Donner le nom de l'état physique dans chacune des quatre zones 1, 2, 3 et 4.
- 2) Donner les noms des points c et b et préciser leur particularité.
- 3) Un morceau de dioxyde de carbone solide est laissé sur une table dans un laboratoire. Ce solide est-il stable ou au contraire observe-t-on un changement d'état (préciser alors son nom) ?
- 4) Quelle doit être la pression minimale de l'eau pour que le CO_2 reste solide dans son emplacement de stockage ?
- 5) On note z la profondeur du point considéré avec $z = 0$ correspondant à la surface de l'océan. Sachant que dans le cas d'un fluide au repos, la pression à une profondeur z est $P(z) = P(0) + \rho_0 g z$. Quelle doit être la profondeur minimale de la fosse marine pour que le bloc de CO_2 solide soit dans un état stable ? Commenter le résultat.

Stockage du CO₂ dans des aquifères salins

La méthode précédente de séquestration présente de nombreux inconvénients : perte partielle du CO₂ lors de la chute du bloc, dissolution du CO₂ dans l'eau de mer (et donc modification de son pH) et risque de libération brutale du CO₂ piégé.

Une solution plus raisonnable est de réinjecter le CO₂ dans le sous-sol et de le piéger dans un aquifère salin.



Le CO₂ gazeux est capté à la sortie compressions successives jusqu'à obtention d'un fluide. Ce dernier est ensuite injecté dans un aquifère salin dont la profondeur est nécessairement supérieure à 800 m. Dans de telles conditions de température et de pression le CO₂ est supercritique. Moins dense que la saumure de l'aquifère, il monte puis s'accumule sous un piège structural (une roche composée par exemple d'argile).

On considère une quantité n_0 de CO₂ occupant un volume $V_0 = 10 \text{ m}^3$ à une température $T_0 = 298 \text{ K}$ et une pression $P^0 = 1 \text{ bar}$.

On désire vérifier la validité du modèle du gaz parfait appliqué au CO₂ gazeux.

Pour un kilogramme de CO₂ gazeux à une température de 280 K, on obtient les résultats suivants :

$P(\text{bar})$	0,804	0,868	0,968	1,060	1,130	1,179
$V(\text{m}^3)$	0,658	0,610	0,547	0,499	0,468	0,449

- 6) Rappeler en quoi consiste le modèle du gaz parfait.
- 7) Ce modèle est-il compatible avec les résultats expérimentaux ?

Le diagramme de Clapeyron et des données thermodynamiques sont disponibles en annexes.

- 8) Compléter ce diagramme (températures) et tracer l'isotherme à $T = 295 \text{ K}$. Le diagramme fourni en annexe est à rendre avec la copie.
- 9) À cette température, et à la pression de 59 bar, le gaz peut-il être considéré comme parfait ?

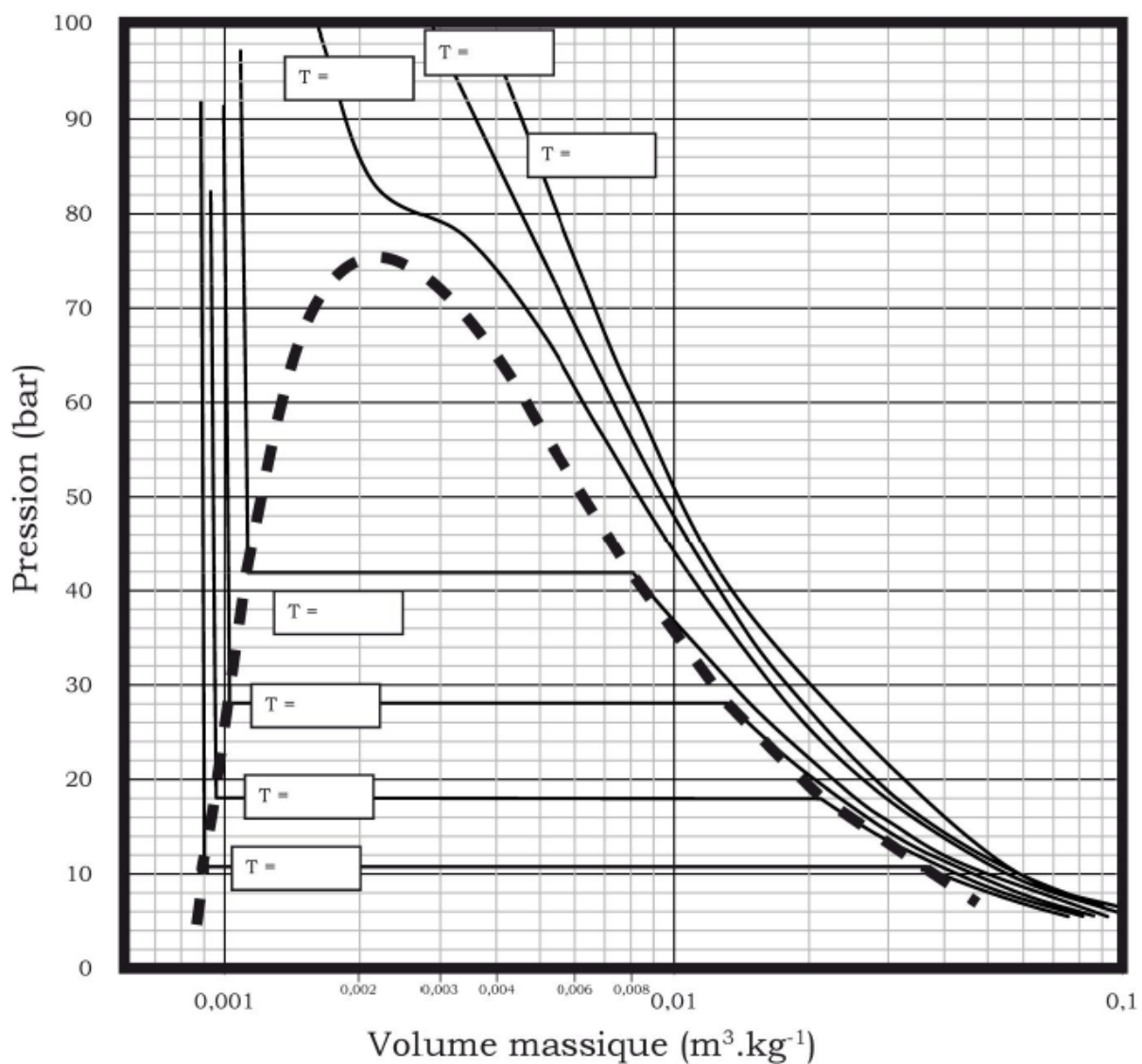
La quantité n_0 de CO₂ gazeux est à présent soumise à diverses transformations la faisant passer par les états **A**, **B**, **C** et **D** caractérisés par leur température et leur volume :

$$\begin{array}{ll} TA = 280 \text{ K} ; VA = 120 \text{ L} & TB = 280 \text{ K} ; VB = 53 \text{ L} \\ TC = 295 \text{ K} ; VC = 53 \text{ L} & TD = 310 \text{ K} ; VD = 53 \text{ L} \end{array}$$

- 10) Placer les points **A**, **B**, **C** et **D** sur le diagramme de Clapeyron et préciser l'état physique du CO₂ pour chacun de ces états.
- 11) Préciser la pression pour chacun des états **A**, **B**, **C** et **D**.
- 12) Dans le cas de systèmes biphasiques, préciser la composition massique du mélange.
- 13) Calculer l'énergie mise en jeu pour la transformation A-B.

Données thermodynamiques relatives au dioxyde de carbone

T (K)	235	250	265	280	295
P_{sat} (pression de vapeur saturante en bar)	10,7	18,0	28,1	41,9	59,5
v_l (volume massique du liquide saturant en $m^3.kg^{-1}$)	$9,0 \times 10^{-4}$	$9,6 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$
v_v (volume massique de la vapeur saturante en $m^3.kg^{-1}$)	$3,6 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$8,1 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-3}$

Diagramme de Clapeyron du CO_2 

L'abscisse est logarithmique : la pression est tracée en fonction de $\log(V_{massique})$

Sont représentées les isothermes pour les températures suivantes :
340 K ; 325 K ; 310 K ; 280 K ; 265 K ; 250 K et 235 K