

SUJET A MOINS DIFFICILE

Calculatrice autorisée

PARTIE CHIMIE : chlore et eau de javel**Classification périodique des éléments**

Q33. À quelle période et quelle colonne appartiennent les éléments ${}_{11}^{23}\text{Na}$ et ${}_{17}^{35,5}\text{Cl}$?

Préciser la configuration électronique du chlore dans son état fondamental.

Q34. À quelle famille ou groupe appartient le sodium ? Le chlore ? Citer deux autres éléments appartenant à la même famille que le chlore.

Solubilité du chlorure de sodium en solution aqueuse

On appelle solubilité d'une espèce la quantité maximale de cette espèce initialement solide qu'on peut dissoudre dans un litre d'eau. Cette quantité est maximale lorsqu'il reste à l'équilibre une partie du solide non dissoute. La solubilité est notée s et s'exprime usuellement en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On se propose de déterminer expérimentalement la solubilité du chlorure de sodium en solution aqueuse à température ambiante.

Dans un bécher contenant 100 mL d'eau, on ajoute environ 60 g de chlorure de sodium. Bien qu'on agite suffisamment longtemps, il reste une partie du solide qui ne s'est pas dissout. On filtre et on récupère le filtrat qu'on dilue au millième. La mesure de la conductance de cette solution diluée donne $G = 780 \mu\text{S}$.

On a réalisé par ailleurs la courbe d'étalonnage $G = f(C)$ pour différentes solutions de chlorure de sodium (**figure 17**), avec C la concentration exprimée en $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

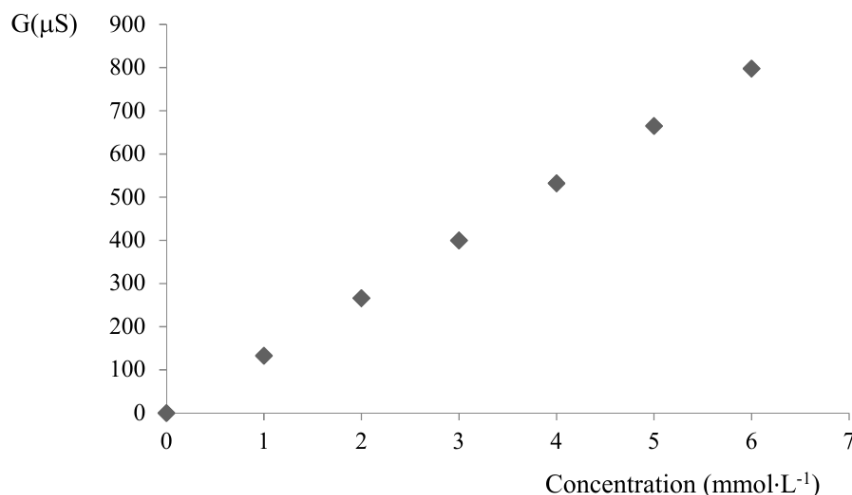


Figure 17 - Courbe d'étalonnage

Q35. De quoi dépend la conductivité électrique d'une solution ? Laquelle des deux cellules A ou B, photographiée (**figure 18**) est associée au conductimètre ? À quel type de mesure peut servir l'autre cellule ?

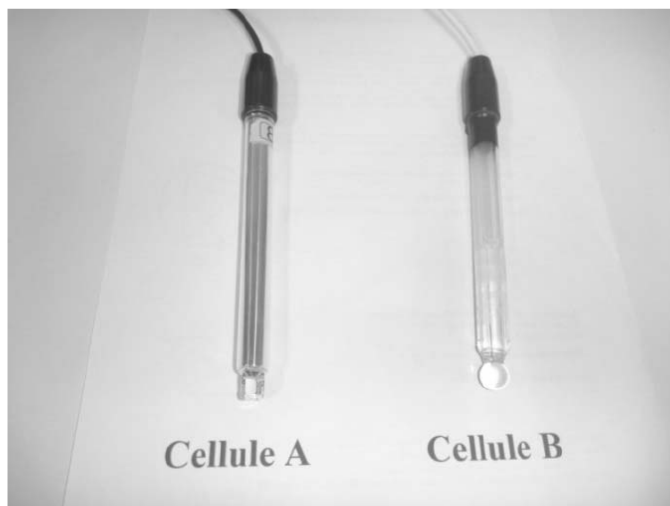


Figure 18 - Cellules

Q36. Déterminer la solubilité s du chlorure de sodium à température ambiante.

Diagramme potentiel –pH (E-pH) du chlore et de l'iode

Les espèces prises en compte dans les diagrammes E-pH du chlore et de l'iode (**figure 19**) sont respectivement HClO , Cl^- , ClO^- , $\text{Cl}_{2\text{aq}}$ et $\text{I}_{2(\text{aq})}$, IO_3^- , I^- .

Ces diagrammes sont construits pour une concentration totale en espèce dissoute de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

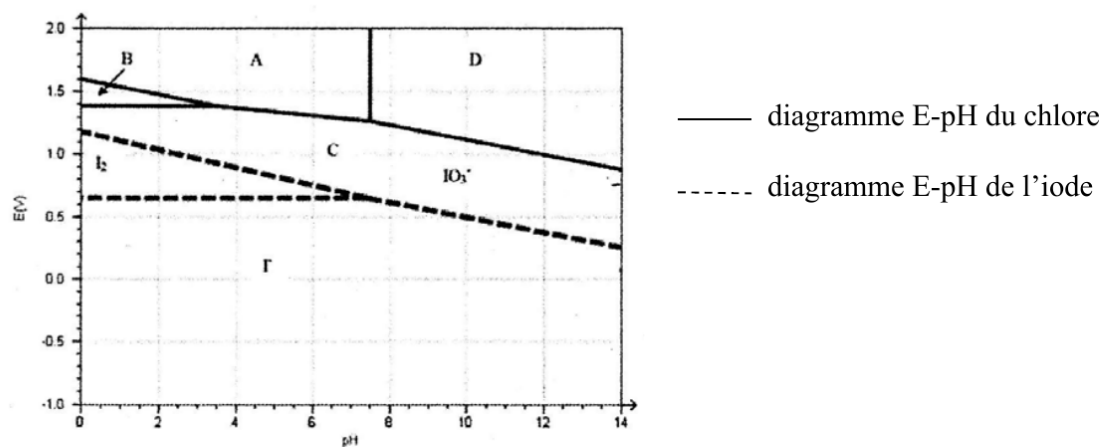


Figure 19 - Diagrammes E-pH du chlore et de l'iode

Q37. Préciser le nombre d'oxydation du chlore dans chacune des espèces considérées. Associer à chacun des domaines (A, B, C, D) une espèce chimique du chlore.

Dosage d'une eau de Javel

Une eau de Javel est une solution basique supposée équimolaire de Cl^- et de ClO^- . On désire vérifier, à l'aide d'un dosage, la concentration C_0 en ClO^- ou Cl^- d'un produit commercial.

Rappels

On rappelle que le diiode est soluble dans l'eau en présence d'une quantité suffisante d'iodure de potassium et prend alors une couleur jaune brunâtre. Il forme en présence d'empois d'amidon un complexe de couleur bleue.

Attention le dichlore gazeux est un produit dangereux.

Protocole

Étape 1 : on dilue d'un facteur 100 le produit commercial. On prélève ensuite un volume V_{init} de solution diluée.

Étape 2 : on ajoute de l'iodure de potassium (K^+ , I^-) en excès.

Étape 3 : on acidifie la solution en ajoutant quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée. La solution prend alors une couleur jaune brunâtre.

Étape 4 : on ajoute une faible quantité d'empois d'amidon pour que le dosage ne soit pas perturbé. La solution est alors de couleur bleue intense.

Étape 5 : on dose alors la solution par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+$, $S_2O_3^{2-}$) de concentration connue C_1 . On note V_{eq} le volume de thiosulfate versé à l'équivalence, repéré par le changement de couleur.

- Q38.** Écrire l'équation bilan de la réaction chimique qui s'est produite lors de l'étape 2. Pourquoi faut-il mettre de l'iodure de potassium en excès ?
- Q39.** Écrire l'équation bilan de la réaction chimique qui s'est produite lors de l'étape 3. Quel nom porte cette équation d'oxydo-réduction ?
- Q40.** Pourquoi ne fallait-il pas acidifier la solution avant l'ajout de l'iodure de potassium ?
- Q41.** Écrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu avec le thiosulfate de sodium.
- Q42.** Déterminer la concentration C_0 en fonction de V_{init} , V_{eq} et C_1 .

PARTIE PHYSIQUE : ORAGE ET FOUUDRE

On se propose d'étudier deux phénomènes électriques.

– La foudre est spontanée et prompte. Il faut s'en protéger !

– l'électrolyse est un phénomène provoqué dont la maîtrise permet entre autres, d'effectuer des revêtements de surface.

Les données numériques nécessaires à la résolution des problèmes sont regroupées en fin de sujet.

PARTIE PHYSIQUE

Orage et foudre

Préambule

L'électrosphère est une couche atmosphérique ionisée. L'électrosphère et la Terre, de rayon $R = 6\,370\text{ km}$, forment un gigantesque condensateur terrestre (figure 1), où le champ électrique par beau temps est dirigé de l'électrosphère vers la Terre et atteint environ $100\text{ à }120\text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$.

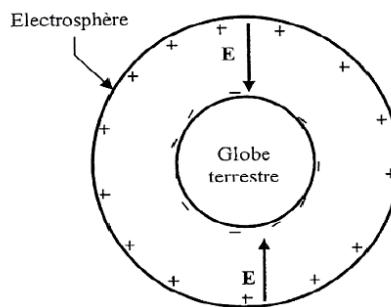


Figure 1 - Terre et électrosphère

Les armatures de ce condensateur sont l'électrosphère et le globe terrestre, entre lesquelles il y a la troposphère et la stratosphère qui constituent le diélectrique, dont l'épaisseur est d'environ 80 km .

L'air comprend en permanence des charges électriques, positives et négatives, créées par les rayonnements cosmiques ou la radioactivité de la Terre. Par beau temps, il en résulte un courant atmosphérique de densité volumique \vec{J} tendant à décharger le condensateur.

Suite aux perturbations atmosphériques et sous certaines conditions, il se forme des nuages orageux en général du type cumulo-nimbus (figure 2) de couleur sombre. Ils constituent une gigantesque machine thermique dont la base et le sommet sont respectivement à environ 2 km et 15 km d'altitude. Sa constitution est rendue possible par l'élévation d'air chaud par des courants ascendants dont la vitesse est de quelques mètres par seconde. Lors de son ascension, cette masse d'air se charge en humidité jusqu'à devenir un nuage. La partie supérieure, où il fait froid, est occupée par les particules de glace, tandis que les gouttes d'eau s'établissent dans la partie inférieure.

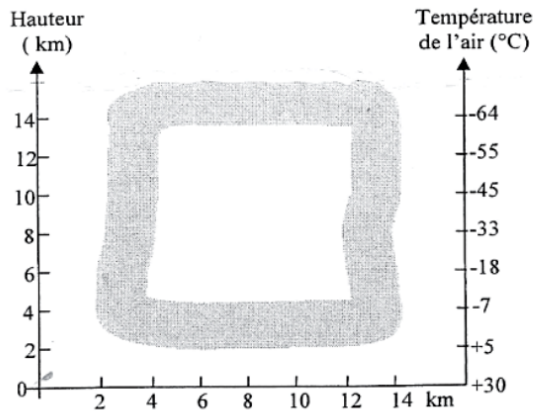


Figure 2 - Cumulo-nimbus

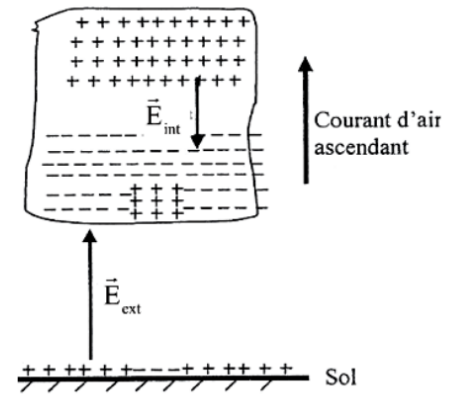


Figure 3 - Dipôles électriques

Les violents courants ascendants provoquent des collisions entre les gouttes d'eau et les micro-particules de glace, ce qui produit la création de charges électriques par frottement. Ces micro-particules de glace, plus légères et chargées positivement, sont emportées vers le haut par le courant d'air ascendant et occupent ainsi la partie supérieure du nuage qui forme le pôle positif. Tandis que les gouttes d'eau chargées négativement s'établissent dans la partie inférieure et créent le pôle négatif. Cependant, une petite quantité de charges positives demeurent à la base du nuage.

Le nuage fait apparaître sur la Terre, par influence électrique, une charge de signe opposé et crée ainsi deux véritables dipôles électriques (figure 3) :

- Un dipôle interne généré entre les pôles positif et négatif du nuage. Si le champ électrique interne \vec{E}_{int} devient suffisamment grand, il provoque un claquage interne dans le nuage ;
- un dipôle externe, généré entre la base du nuage et la surface de la Terre. Si le champ électrique externe \vec{E}_{ext} atteint des conditions critiques de l'ordre de 20 kV.m^{-1} , il finit par provoquer une grande décharge entre le nuage et la Terre.

A - Formation et stabilité du nuage

On s'intéresse à l'équilibre de l'air dans l'atmosphère terrestre.

Les valeurs de référence pour la température et la pression seront celles relevées à la surface de la Terre, à savoir $P_0 = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et $T_0 = 300 \text{ K}$. L'air sera assimilé à un gaz parfait.

On repère ici l'espace par le trièdre (O, x, y, z) . L'axe des z vertical est dirigé vers le haut et son origine O coïncide avec la surface de la Terre.

A.1 - Équilibre isotherme de l'atmosphère

On suppose ici que la température de l'atmosphère est uniforme et vaut T_0 pour tout z .

On note $\rho_{air}(z)$ la masse volumique de l'air à l'altitude z .

1) On note M_{air} la masse molaire de l'air. Quels sont les deux principaux constituants physico-chimiques de l'air ? En quelles proportions molaires y sont-ils présents ? En ne considérant que ces deux principaux constituants de l'air, déterminer la valeur numérique de M_{air} .

2) En écrivant une condition d'équilibre mécanique sur un élément infinitésimal d'atmosphère situé entre les altitudes z et $z + dz$, montrer que : $\frac{dP}{dz} = -\rho_{air} g$

3) Déterminer l'expression de la pression $P(z)$ de l'air en fonction de l'altitude z .

4) En déduire un ordre de grandeur de l'épaisseur caractéristique de l'atmosphère.

A.2 - Equilibre de l'atmosphère caractérisée par un gradient de température et formation de la base du nuage

La température dans les basses couches de l'atmosphère n'est pas uniforme mais décroît avec l'altitude. Dans cette partie, on admettra que cette température suit une décroissance affine de la forme :

$$T(z) = T_0 - \lambda z \text{ avec } T_0 = 300 \text{ K et } \lambda = 0,007 \text{ Km}^{-1}.$$

5) a) A partir de la condition d'équilibre mécanique d'un élément infinitésimal d'atmosphère, déterminer l'expression littérale de $P(z)$.

b) Les applications numériques donnent :

Altitude (km)	0,5	2	5	8	11	14
Pression (Pa)	94 500	79 300	54 800	36 700	23 700	14 600

Jusqu'à quelle altitude et avec quelle précision, le modèle de l'atmosphère isotherme est-il pertinent ?

A.3 - Profil de température au sein d'une colonne d'air humide à toutes les altitudes, formation du nuage

D'un point de vue thermodynamique, l'ascension verticale d'une colonne d'air humide, depuis la surface de la Terre à la pression P_0 , jusqu'à l'altitude z à la pression $P(z)$, sera assimilée à une détente adiabatique et mécaniquement réversible. Par ailleurs, l'air humide contenant une faible quantité de vapeur d'eau sera encore assimilable à un gaz parfait de masse molaire M_{air} .

6) Écrire le système d'équations permettant de déterminer le profil de température $T(z)$ au sein d'une colonne d'air humide, en équilibre mécanique, pour toutes les altitudes.

La résolution des équations précédentes aboutit à l'expression : $T(z) = T_0 \left(1 - \frac{z}{z_2} \right)$ avec : $z_2 = \frac{\gamma R T_0}{(\gamma - 1) M_{\text{air}} g}$

7) a) Par extrapolation, évaluer la pression de vapeur saturante de l'eau à l'altitude $z = 500 \text{ m}$.

b) En supposant que la fraction molaire de l'eau dans la colonne d'air humide est de 4 %, montrer que l'eau devrait se liquéfier en dessous de 500 m.

c) En général, les observations rendent compte d'une liquéfaction survenant à des altitudes légèrement supérieures. Expliquer. Ce phénomène de métastabilité existe aussi pour des corps très purs lors du changement d'état liquide-solide. Dans ce dernier cas, quel nom lui est associé ?

A.4 - Stabilité du nuage : pourquoi les gouttelettes d'eau de la partie inférieure du nuage ne tombent-elles pas ?

On supposera dans cette étude sur la stabilité du nuage que l'air est immobile dans le référentiel terrestre et a une masse volumique constante $\rho_{\text{air}} = 1,2 \text{ kg.m}^{-3}$.

On repère ici l'espace par le trièdre (O', x, y, z') . L'axe des z' vertical est dirigé vers le bas et son origine O' coïncide avec la base d'un cumulo-nimbus (figure 4).

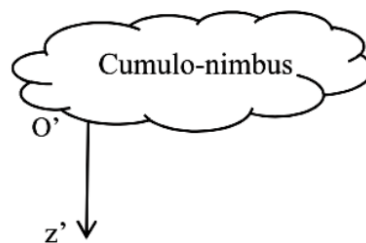


Figure 4 - Orientation de l'espace

On considère la chute d'une fine gouttelette d'eau liquide de rayon $r = 0,01 \text{ mm}$, située initialement à

2 000 m au-dessus de la surface de la Terre et dépourvue de vitesse initiale. On suppose que les frottements exercés par l'air sur la gouttelette sont modélisables par la force : $\vec{f} = -6\pi\eta_{\text{air}}r\vec{v}$, où η_{air} correspond à la viscosité de l'air et \vec{v} à la vitesse de la gouttelette.

- 8)
 - a) Faire un bilan des forces exercées sur la gouttelette d'eau.
 - b) Pourquoi est-il légitime de ne pas prendre en compte la poussée d'Archimède ?
 - c) En déduire l'équation différentielle vérifiée par la vitesse \vec{v} de la gouttelette d'eau.
- 9) Montrer que la gouttelette d'eau tend à atteindre une vitesse limite, notée $\overline{v_{\text{lim}}}$, dont on précisera l'expression ainsi que sa valeur numérique.
- 10) Évaluer un ordre de grandeur de la durée nécessaire pour que la gouttelette d'eau atteigne sa vitesse limite.
- 11) A l'aide d'une approximation que l'on justifiera, déterminer la durée de chute d'une gouttelette d'eau depuis la base d'un cumulo-nimbus, initialement située à 2 000 m au-dessus de la surface de la Terre, jusqu'au sol.
- 12) Par ailleurs, quel phénomène thermodynamique peut justifier la stabilité mécanique du nuage, même en l'absence de courants ascensionnels suffisants ?

B - La foudre

B.1 - Etude d'un condensateur sphérique

Un condensateur sphérique à air (figure 5), dont la permittivité diélectrique est assimilable à celle du vide ϵ_0 , est formé de deux armatures concentriques, de rayon R_1 et R_2 , avec $R_1 < R_2$.

L'armature intérieure de rayon R_1 porte une charge totale Q uniformément répartie.

L'armature extérieure porte la charge totale $-Q$ uniformément répartie.

On travaillera ici dans la base classique des coordonnées sphériques $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_\varphi)$ et dans l'approximation des régimes quasi-stationnaires (ARQS).

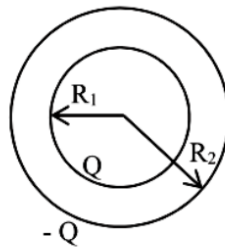


Figure 5 - Condensateur sphérique

13) Par des arguments clairs et précis d'invariance et de symétrie, justifier qu'entre les armatures, le champ électrique est de la forme : $\vec{E} = E(r)\vec{e}_r$.

14) a) Déterminer l'expression du champ électrique $\vec{E}(r)$ entre les armatures, en fonction de r , Q et ϵ_0 .

b) En déduire la différence de potentiel $V_1 - V_2$ entre les deux armatures en fonction de Q , R_1 , R_2 et ϵ_0 .

c) En déduire l'expression de la capacité de ce condensateur sphérique en fonction de R_1 , R_2 et ϵ_0 .

15) Le diélectrique n'est pas parfait. Il possède une résistivité électrique certes grande mais finie. Il circule alors un courant de densité volumique \vec{j}_V dans tout l'espace inter-conducteur. Faire un dessin montrant l'allure et le sens des lignes de courant dans le cas où $Q > 0$.

B.2 - Analyse du préambule

En vous appuyant sur le texte fourni en préambule, répondre aux six questions suivantes :

- 16) Donner une valeur approchée de la capacité du condensateur délimité par l'électrosphère et le globe terrestre.
- 17) Quel est l'ordre de grandeur de l'énergie électrique stockée en permanence et par beau temps dans L'électrosphère ?
- 18) Le champ électrique qui règne à la surface de la Terre est-il, en général, dans le même sens ou en sens opposé suivant que le temps est clément ou orageux ?
- 19) a) Lequel de l'éclair ou de la foudre correspond à un claquage diélectrique interne au nuage ?
b) La foudre est-elle toujours descendante ou non ?
- 20) Quel est l'ordre de grandeur de la différence de potentiel entre la Terre et le nuage juste avant l'arrivée de la foudre ?
- 21) Quel est l'ordre de grandeur de l'énergie véhiculée par un coup de foudre de courant $I = 50\,000\text{ A}$ et d'une durée de 10 ms ? Dans le cadre des énergies renouvelables, vous paraît-il judicieux de vouloir récupérer cette énergie ou non ? Une argumentation de quelques mots est attendue.

B.3 - Coup de foudre sur une ligne électrique

L'impact direct de la foudre (figure 6) sur une ligne électrique ou une ligne téléphonique, génère une onde qui se propage dans les deux sens. Le courant de foudre I peut atteindre 50 000 A et générer une onde de tension supérieure à 10^6 V .

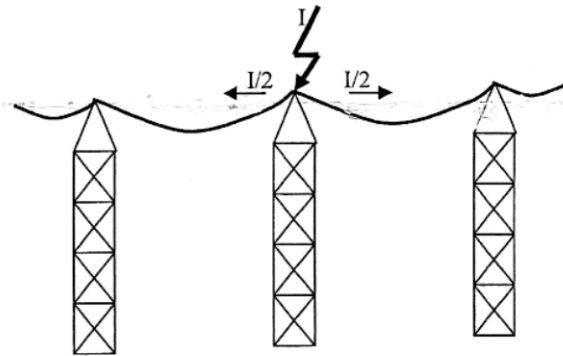


Figure 6 - Impact direct sur une ligne électrique

Aspect thermique

On se propose ici d'écrire une équation permettant de déterminer un ordre de grandeur de l'élévation de température, notée ΔT_{foudre} , atteinte par un tronçon de ligne électrique, en almélec, assimilable à un cylindre de rayon $R = 3\text{ cm}$, traversé par un courant de foudre d'intensité supposée constante et égale à 25 000 A ($I/2$) pendant une durée Δt de 10 ms.

Les candidats devront faire preuve d'initiatives pour résoudre cet aspect et veilleront à ne pas passer plus de 15 minutes dessus.

- 24) Définir votre système ainsi qu'un modèle simple d'étude.
- 25) Recenser, en précisant leur unité, les grandeurs physiques dont vous avez besoin pour résoudre ce problème;
- 26) Écrire pour ΔT_{foudre} une équation faisant intervenir les grandeurs précitées.

B.4 - Protection contre la foudre et prise de terre

L'élévation de la température ΔT_{foudre} n'est pas suffisante pour détériorer la ligne électrique.

Néanmoins, il convient de dévier le courant de foudre vers la Terre de façon à ne pas laisser se propager des ondes de tension qui pourraient endommager les appareils électriques des usagers.

Une prise de terre (figure 8) est constituée d'une coque hémisphérique métallique de centre O, de rayon intérieur R_a , et de rayon extérieur R_b . On note $\gamma_{\text{mét}}$, la conductivité électrique du métal qui la constitue. Cette prise est enfoncée dans le sol, assimilé au demi espace $z < 0$ et de conductivité électrique γ_{sol} .

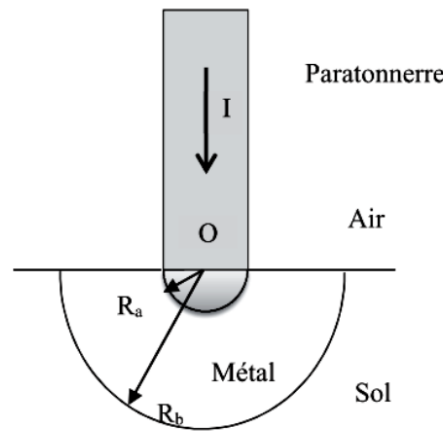


Figure 8 - Modèle simplifié d'une prise de terre

La prise de terre se décompose ainsi en deux résistances hémisphériques $R_{\text{métal}}$ et R_{sol} , l'une en métal de rayon intérieur R_a et de rayon extérieur R_b , l'autre associée au sol de rayon intérieur R_b et de rayon extérieur infini.

Elle est destinée à recevoir un courant I provenant d'un paratonnerre. Il sera supposé indépendant du temps et descendant.

On suppose que le courant, qui traverse la prise de terre, est radial. Sa densité est de la forme $\vec{j} = j(r)\vec{e}_r$ en coordonnées sphériques.

27) a) Rappeler l'unité de la grandeur $j(r)$

b) Donner l'expression de la densité de courant $j(r)$ en fonction de I et de r .

28) a) Exprimer alors le champ électrique $E(r)$ régnant dans le sol.

b) En déduire en fonction de I , r et γ_{sol} , l'expression du potentiel électrique $V(r)$ régnant dans le

sol. On supposera que $V = 0$ loin du point O.

29) Cette répartition non uniforme du potentiel à la surface de la Terre explique le foudroiement indirect des hommes ou des animaux.

On appelle R_h , la résistance du corps humain mesurée entre ses deux pieds supposés distants de a .

Pour ne pas être électrocuté (c'est-à-dire pour que son corps ne soit pas traversé par un courant supérieur à une valeur seuil notée : I_{max}), un homme doit rester éloigné d'une distance au moins égale à D de la prise de terre.

a) Trouver une relation entre D , a , R_h , I , I_{max} et γ_{sol} .

b) En supposant $D \gg a$, exprimer D en fonction de a , R_h , I , I_{max} et γ_{sol} .

c) Application numérique : évaluer D pour $I = 5,0 \cdot 10^4$ A.

d) Ce phénomène d'électrocution à distance touche-t-il plutôt les grands animaux (vaches, chevaux, ...) ou les petits animaux (lapins, renards, ...) ?

30) Expression de la résistance d'une coque hémisphérique

On considère une coque hémisphérique homogène de conductivité électrique γ , comprise entre les rayons R_{int} et R_{ext} et parcourue par un courant radial.

On la décompose en une infinité de coques hémisphériques élémentaires comprises entre les rayons r et $r + dr$.

a) Exprimer en fonction de γ , r et dr , la résistance élémentaire dR_C d'une coque hémisphérique élémentaire.

b) En déduire en fonction de γ , R_{int} et R_{ext} , la résistance totale R_C de la coque hémisphérique.

- 31) a)** Donner l'expression de la résistance globale, notée R_{glob} de la prise de terre en fonction de $\gamma_{\text{mét}}$, γ_{sol} , R_a et R_b .
- b)** Application numérique : évaluer R_{glob} pour $R_a = 1,0 \text{ cm}$, $R_b = 35 \text{ cm}$, $\gamma_{\text{mét}} = 6,0 \text{ S. m}^{-1}$.
- c)** La législation en terme de sécurité électrique impose que $R_{\text{glob}} < 25 \Omega$, est-ce respecté dans le cas de cette prise ? Sinon, que préconisez-vous pour remédier à ce problème ?

Données

Constantes physiques universelles

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

Accélération de la pesanteur : $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Nombre d'Avogadro : $N = 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Constante de Faraday : $1 \text{ Faraday} = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1} = N.e$ (e = charge élémentaire d'un proton).

Potentiels d'oxydo-réduction

$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,000 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}_{\text{ESH}}$; $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \text{ V}_{\text{ESH}}$.

On assimilera $(RT/F) \ln(x)$ à $0,06 \cdot \log(x)$.

Grandeurs associées à quelques corps

Masse molaire de l'hydrogène : 1 g.mol^{-1} .

Masse molaire de l'oxygène : 16 g.mol^{-1} .

Masse molaire de l'azote : 14 g.mol^{-1} .

Masse molaire du nickel : $58,7 \text{ g.mol}^{-1}$.

Masse volumique de l'eau liquide : $\rho_{\text{eau}} = 1\,000 \text{ kg.m}^{-3}$.

Viscosité de l'air : $\eta_{\text{air}} : 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$.

Pour les gaz diatomiques, on donne : $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,4$.

Pression de vapeur saturante de Peau en fonction de la température

Température (°C)	Pression de vapeur saturante (Pa)
-10	260
0	610
5	872
10	1230
15	1700
20	2340
25	3170
30	4240

Caractéristiques électriques d'une ligne électrique

Inductance linéique : $l = 1,5 \text{ mH.km}^{-1}$.

Capacité linéique : $c = 10 \text{ nF. km}^{-1}$.

Physique du sol et du corps humain :

Conductivité électrique du sol : $\gamma_{\text{sol}} : 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$.

Résistance électrique entre deux pieds d'un homme : $R_h = 2,5 \text{ k}\Omega$.

Longueur d'un pas humain : $a = 1,0 \text{ m}$.

Courant d'électrocution d'un être humain : $I_{\text{max}} = 25 \text{ mA}$.