

## DS n°6

## Remarques générales sur la présentation des copies de Concours :

- 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.
- On veillera tout particulièrement au respect du nombre de chiffres significatifs.
- Les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte.
- Les candidats sont invités à encadrer les résultats de leurs calculs.
- Pour plus de clarté dans la présentation, **il est impératif de changer de copie pour chaque problème ou exercice et de numéroté vos copies (1/N, 2/N...)**

Les questions précédées du pictogramme  vues en Cours ou TD sont comptées double

**L'usage des calculatrices est autorisé**

## PROBLEME N°1 : L'EAU DE JAVEL

*(D'après Banque PT 2018 et Centrale Supélec PSI 2010)*

*L'eau de Javel est une solution liquide oxydante fréquemment utilisée comme désinfectant et comme décolorant. Mais son utilisation pose des problèmes de pollution. L'eau de Javel contient du chlore qui, libéré tout au long de la production, de l'utilisation puis de son rejet avec les eaux domestiques, peut être très préjudiciable à l'environnement. Une fois dans l'air, le chlore peut réagir avec d'autres molécules organiques et se convertir en organochlorés, particulièrement toxiques et persistants dans notre environnement.*

Toutes les parties sont indépendantes.

L'ensemble des données numériques sont indiquées à la fin du problème.

## 1. Préparation de l'eau de Javel :

On donne en annexe 1 le diagramme E-pH du chlore pour une concentration de tracé égale à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les seules espèces à considérer sont  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{Cl}_2$  et  $\text{Cl}^-$  en solution aqueuse.

**Q1.** Indiquer en justifiant les domaines de prédominance des différentes espèces du chlore.

**Q2.** On considère une solution de dichlore. Que se passe-t-il si on augmente le pH jusqu'à une valeur comprise entre  $\text{pH}_A$  et  $\text{pH}_B$  ? Ecrire une équation pour la réaction correspondante.

**Q3.** Donner la pente de la droite (AB).

**Q4.** Déterminer le  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ .

**Q5.** Déterminer le potentiel standard  $E^\circ_3$  du couple  $\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ .

L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$ ) et de chlorure de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ ). ; elle est préparée par la réaction directe entre le dichlore et l'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$ ).

**Q6.** Ecrire une équation de réaction de formation de l'eau de Javel.

**Q7.** Que se passe-t-il si on mélange de l'eau de Javel avec un détergent acide ? Quel est le gaz toxique qui se dégage ? Que pouvez-vous en conclure ?

Le chlorure de sodium solide NaCl est un produit secondaire de la synthèse de l'eau de Javel. Dans ce cristal ionique, les ions chlorure forment un arrangement cubique à faces centrées et les cations sodium occupent tous les sites octaédriques.

**Q8.** Représenter en perspective la maille de NaCl en différenciant les ions. Vous indiquerez précisément la localisation des sites octaédriques.

**Q9.** Déterminer le nombre de motif par maille puis coordinaison du sodium et du chlore.

**Q10.** Calculer la masse volumique de NaCl.

**Q11.** Ecrire la relation de tangence des anions et des cations.

**Q12.** En considérant que les anions ne doivent pas être tangents, donner l'inégalité vérifiée par le rayon des anions chlorure.

**Q13.** Dédurre des deux relations précédentes la valeur limite de  $\frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{Cl}^-}}$ .

## 2. Production industrielle du dichlore

La production industrielle du dichlore se fait par électrolyse des solutions aqueuses de chlorure de sodium. On étudie ici une solution qui correspond à la composition moyenne des océans, soit une concentration de 35 g/L ou 0,6 mol/L.

Dans toute cette partie, la température sera prise égale à 25°C et la pression de chacun des différents gaz égale à 1 bar.

Toutes les électrolyses se font grâce à des anodes inertes (titane recouvert d'oxyde de ruthénium) ; le pH du compartiment anodique est maintenu constant et égal à 4.

**Q13.** Écrire les deux réactions électrochimiques possibles à l'anode et calculer les potentiels d'équilibre.

**Q14.** Sur le titane, la surtension du couple ( $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ ) vaut  $\eta_A = 0,32 \text{ V}$  et celle du couple ( $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) vaut  $\eta'_A = 1,15$ . Tracer l'allure des courbes densité de courant - potentiel  $j(\text{V})$  des deux couples sur une anode en titane et déterminer quelle réaction se produit à l'anode.

On utilise une cathode en acier. Le pH du compartiment cathodique est égal à 14.

**Q15.** Écrire les deux réactions électrochimiques possibles à la cathode et calculer les potentiels d'équilibre.

**Q16.** Sur l'acier, la surtension du couple ( $\text{H}^+/\text{H}_2$ ) vaut  $\eta_C = -0,65 \text{ V}$ , le système du sodium est rapide. Tracer l'allure des courbes  $j(\text{V})$  et déterminer quelle réaction se produit à la cathode.

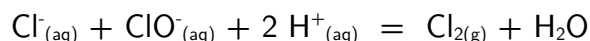
**Q17.** Estimer la tension théorique minimale aux bornes de la cellule d'électrolyse dans les conditions précédentes.

**Q18.** Industriellement, la tension nécessaire est supérieure à la valeur trouvée. Proposer une explication.

**Q19.** La tension est 3,45 V. Calculer l'énergie nécessaire pour produire une tonne de dichlore.

## 3. Dosage indirect de l'eau de Javel :

L'eau de Javel est caractérisée par son degré chlorométrique D : c'est le volume, exprimé en litre et mesuré à 0 °C sous  $1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  de dichlore gazeux que donne l'acidification complète d'un litre d'eau de Javel suivant l'équation :



On souhaite dans cette partie vérifier le degré chlorométrique donné sur l'étiquette d'un berlingot d'eau de Javel présenté en annexe 2.

On part de la solution commerciale que l'on dilue dix fois. Soit  $S_0$  la solution obtenue.

### Principe du dosage :

Lors du dosage indirect, on ajoute un excès d'ions iodure à un volume connu d'eau de Javel. Le diiode obtenu par réaction entre les ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$  et iodure  $\text{I}^-$ , est ensuite dosé par des ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  de concentration connue. La concentration d'ions hypochlorite s'en déduit.

### Protocole expérimental du dosage :

Pour effectuer ce dosage, on introduit dans cet ordre, dans un erlenmeyer  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$  de solution  $\text{S}_0$ ,  $V_1 = 20 \text{ mL}$  de la solution de iodure de potassium de concentration  $c_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et 2 mL de solution d'acide chlorhydrique à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$ . On dose ensuite le diiode formé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ( $2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) de concentration  $c_2 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ , en ajoutant 3 à 4 gouttes d'empois d'amidon (réaction 2). On obtient un volume équivalent  $V_E = 20 \text{ mL}$ .

**Q20.** Ecrire la demi-équation du couple  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ . Placer qualitativement les domaines de prédominance des deux espèces sur le diagramme E-pH du chlore.

Pourquoi l'ordre d'introduction des réactifs dans l'erlenmeyer est-il très important ?

**Q21.** Ecrire les deux demi-équations d'oxydoréduction des couples  $\text{ClO}^-_{(\text{aq})} / \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$  et  $\text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}^-_{(\text{aq})}$ .

**Q22.** En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction ayant lieu dans le bécher avant le dosage (réaction 1). Calculer sa constante  $K_1$ . Conclusion.

**Q23.** En déduire une relation entre la quantité de matière de diiode présent dans l'erlenmeyer et les quantités de matière des réactifs. On rappelle que les ions iodure ont été introduits en excès.

**Q24.** Ecrire la réaction de dosage du diiode par les ions thiosulfate.

**Q25.** En déduire la concentration d'ions hypochlorite présents dans la solution commerciale puis le degré chlorométrique de la solution d'eau de Javel. Comparer le résultat obtenu à la valeur donnée sur l'étiquette (annexe 2).

**Q26.** La figure 1 représente les courbes donnant l'évolution en fonction du temps de la concentration en ions hypochlorite pour trois températures  $20^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$  et  $40^\circ\text{C}$ . Justifier à l'aide de ces graphes la recommandation faite par le fabricant (annexe 2).

**Q27.** Quel est le nom de la loi montrant que la température est un facteur cinétique. Donner son expression et définir les différents termes.

**Q28.** A votre avis, la conservation d'une solution d'eau de Javel diluée est-elle meilleure que celle d'une solution commerciale ? Justifier votre réponse.

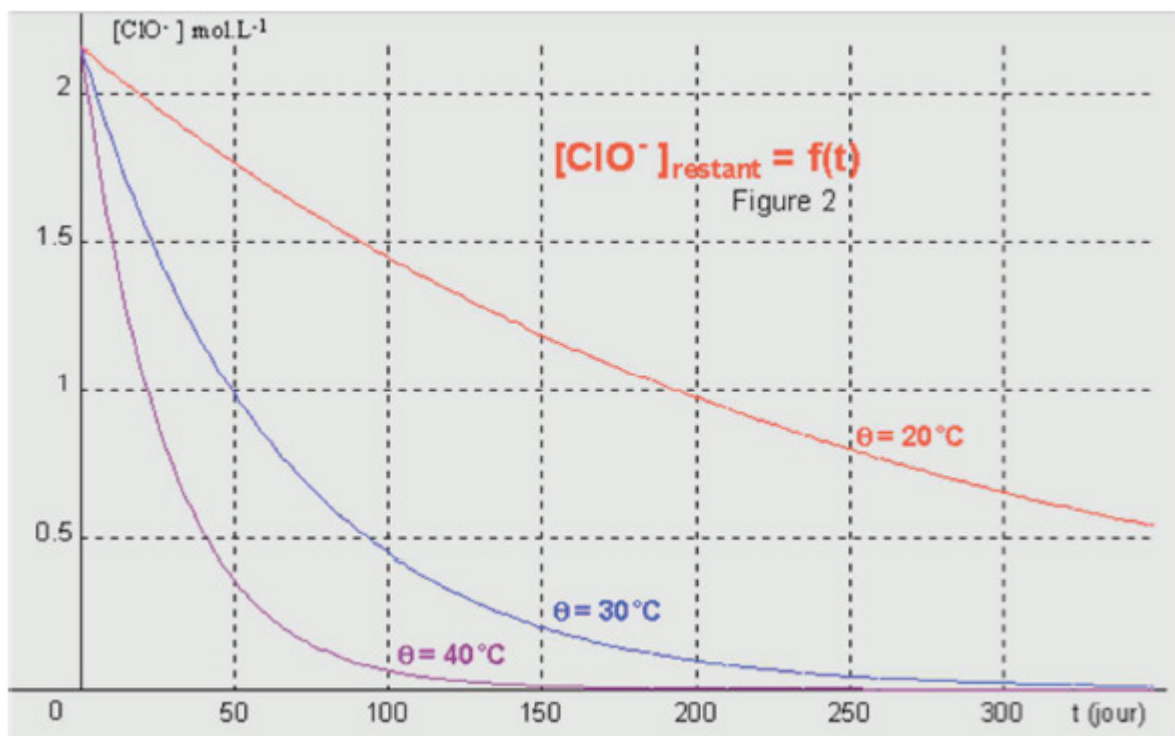


Figure 1

### Données :

$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Constante d'Avogadro :  $N_a = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Constante de Faraday :  $1F = 96500 \text{ C}$

$\frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x \text{ (V)}$  pour  $T = 298 \text{ K}$

Produit ionique de l'eau  $K_e = 10^{-14}$

Le paramètre de maille du chlorure de sodium NaCl  $a = 564 \text{ pm}$ .

Élément	Na	Cl
Masse molaire atomique (en $\text{g.mol}^{-1}$ )	23	35,5

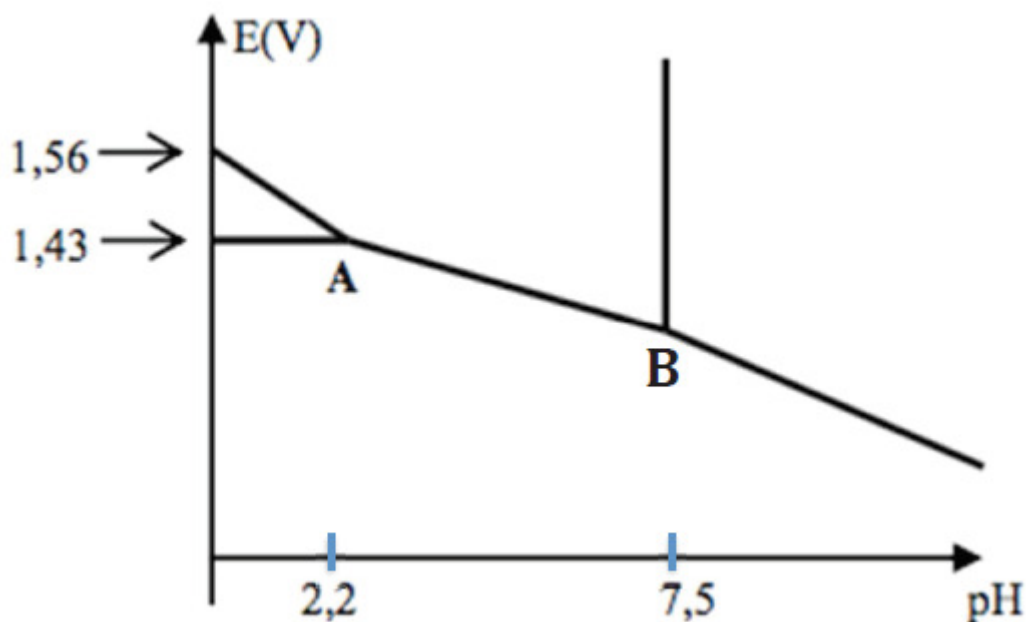
Potentils standard à 298 K et à  $\text{pH} = 0$  :

couples	$\text{Na}^+/\text{Na}$	$\text{H}^+/\text{H}_2$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	$\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
$E^\circ(\text{V})$	-2,71	0,00	0,09	0,54	1,23

couples	$\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{ClO}^-(\text{aq})/\text{Cl}^-$
$E^\circ(\text{V})$	1,36	1,65

## ANNEXES Problème n°1

### ANNEXE 1 :



### ANNEXE 2 : extrait d'une étiquette d'eau de Javel.

9,6 % de chlore actif  
au conditionnement.  
Soit 36° Chl.

Emploi : pour un litre d'eau de Javel, prête à l'emploi, mélanger le contenu de cette dose avec de l'eau dans une bouteille de un litre. Lors de la dilution, ne pas utiliser de flacon ayant contenu des produits alimentaires. A diluer dans les trois mois qui suivent la date de fabrication (dans les deux mois et demi dans les périodes chaudes). A conserver au frais et à l'abri de la lumière et du soleil.

## PROBLEME N°2 : CONTROLE NON DESTRUCTIF (CND) PAR COURANTS DE FOUCAULT

(Extrait de l'épreuve du Concours Centrale-Supélec MP 2015)

L'aluminium tient une place de choix dans la fabrication des pièces métalliques des avions en particulier sous forme d'alliage. Dans les avions récents comme l'A380, les alliages d'aluminium représentent 75% de la masse de l'avion vide. La sensibilité de ces alliages à la corrosion justifie le nombre élevé d'études récentes dans les laboratoires de recherche, publics et privés.

Ce problème s'intéresse à une méthode physique non destructive permettant de détecter des crevasses à l'intérieur d'une structure métallique tel que l'alliage « 2024 » aluminium-cuivre utilisé dans la fabrication des avions.

Le but des essais non destructifs est de déceler dans une pièce métallique, et en respectant son intégrité, toute particularité de sa structure. On souhaite ici contrôler la qualité d'une plaque d'aluminium, de faible épaisseur par rapport à ses autres dimensions, en utilisant une technique de contrôle non destructif par courants de Foucault.

Le dispositif utilisé comprend :

- une bobine alimentée par un générateur de tension sinusoïdale de fréquence  $f$ . Cette bobine est déplacée à la surface de la plaque à tester, sans contact électrique ;
- un système de mesure d'impédance par détection synchrone afin de mesurer en direct l'impédance de la bobine. En effet, la bobine joue à la fois le rôle d'émetteur et de récepteur : lorsque l'opérateur passe la bobine au-dessus d'un défaut interne à la plaque, son impédance interne est légèrement modifiée.

La figure 1 présente le système de détection, le dispositif de mesure d'impédance n'est pas représenté.

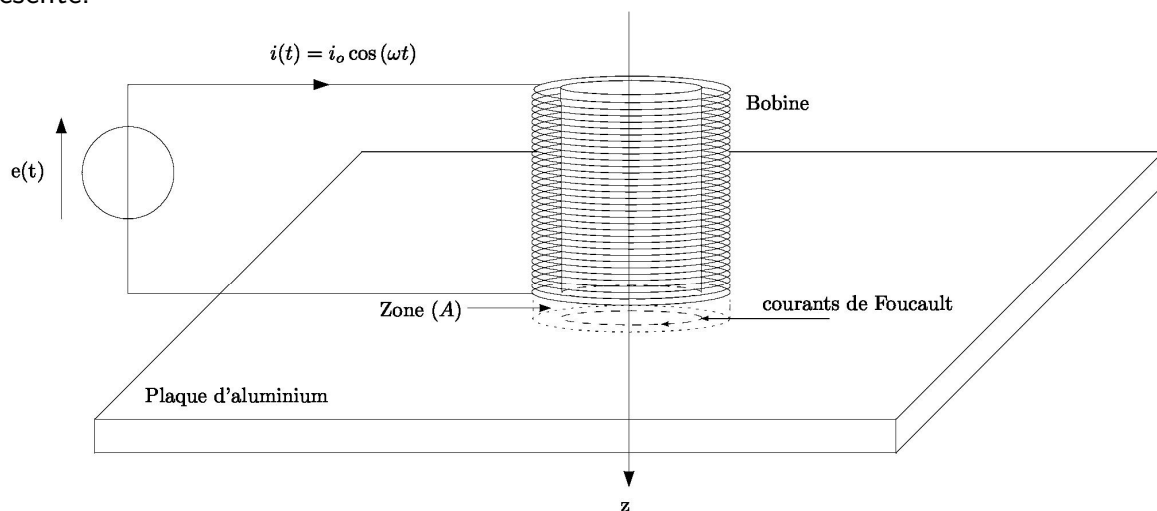


Figure 1 Principe du CND

Données:

fréquence du générateur

$$f = 50 \text{ Hz}$$

épaisseur de la plaque

$$d = 3,0 \text{ mm}$$

longueur de la bobine

$$\ell_b = 12 \text{ cm}$$

nombre de spire de la bobine

$$N = 1,0 \times 10^3$$

rayon moyen du bobinage

$$R_b = 2,5 \text{ cm}$$

masse molaire de l'aluminium

$$M = 27 \text{ g.mol}^{-1}$$

masse volumique de l'aluminium

$$\mu = 2,7 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

conductivité électrique de l'aluminium

$$\gamma_0 = 3,8 \times 10^7 \text{ S.m}^{-1}$$

perméabilité magnétique du vide

$$\mu_0 = 4 \times 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$$

opérateur rotationnel en coordonnées cylindriques :

$$\vec{\text{rot}} \vec{A} = \left( \frac{1}{r} \frac{\partial A_z}{\partial \theta} - \frac{\partial A_\theta}{\partial z} \right) \vec{e}_r + \left( \frac{\partial A_r}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial r} \right) \vec{e}_\theta + \frac{1}{r} \left( \frac{\partial (r A_\theta)}{\partial r} - \frac{\partial A_r}{\partial \theta} \right) \vec{e}_z$$

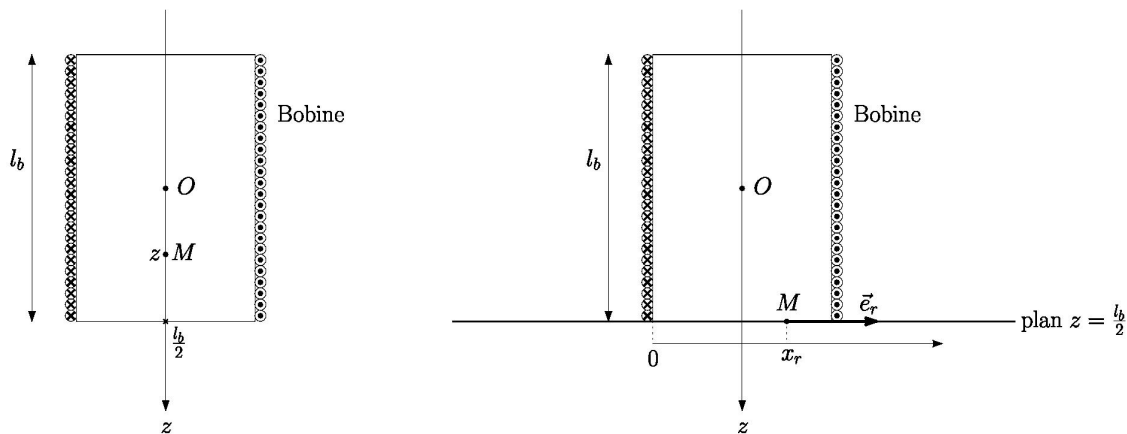
## A – Expression approchée du champ magnétique $\vec{B}$ créé par la bobine excitatrice dans la plaque

À l'aide d'un logiciel de simulation, on visualise les cartes du champ magnétique  $\vec{B}$  créé par la bobine dans différentes situations et ce afin d'établir son expression approchée.

Les figures 3, 4 et 5 représentent les cartes du champ créé par la bobine ainsi que les profils axiaux et radiaux de ce champ dans trois cas, avec une même amplitude de courant  $i_0$  :

- la bobine seule pour  $f = 50$  Hz (carte 1) ;
- la bobine en présence de la plaque pour  $f = 50$  Hz (carte 2) ;
- la bobine en présence de la plaque pour  $f = 200$  Hz (carte 3).

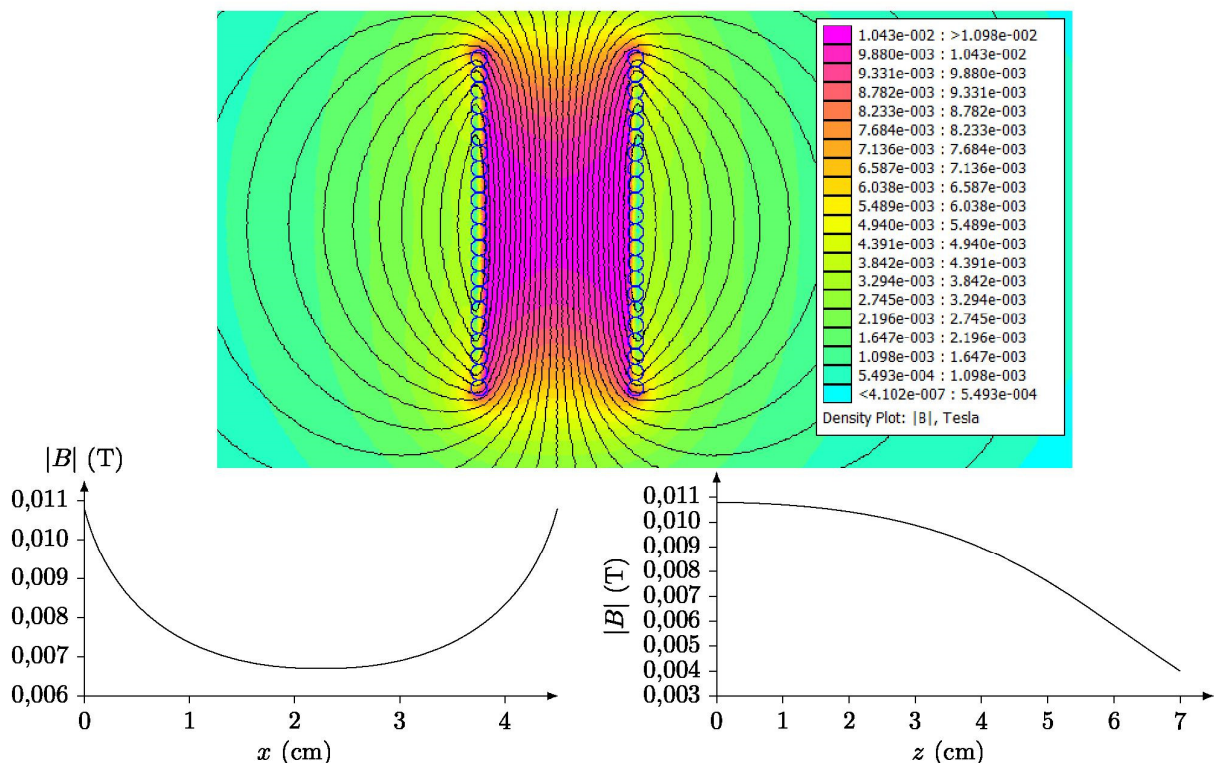
Le profil axial représente l'amplitude du champ magnétique  $\vec{B}$  en un point  $M$  appartenant à l'axe ( $Oz$ ) en fonction de sa coordonnée  $z$ , l'origine de cet axe étant choisie au centre de la bobine (voir figure 2). Le profil radial représente l'amplitude du champ magnétique  $\vec{B}$  en un point  $M$  appartenant au plan  $z = \ell_b/2$  en fonction de son abscisse  $x$ , sur l'axe ( $M, \vec{e}_r$ ), l'origine de cet axe étant choisie sur un des côtés de la bobine (voir figure 2).



**Figure 2** Conventions pour les profils axial et radial

A.1) Justifier que le champ créé en un point  $M$  de l'espace est de la forme :

$$\vec{B}(M) = B_r(r, z, t) \vec{e}_r + B_z(r, z, t) \vec{e}_z$$



**Figure 3** Première simulation

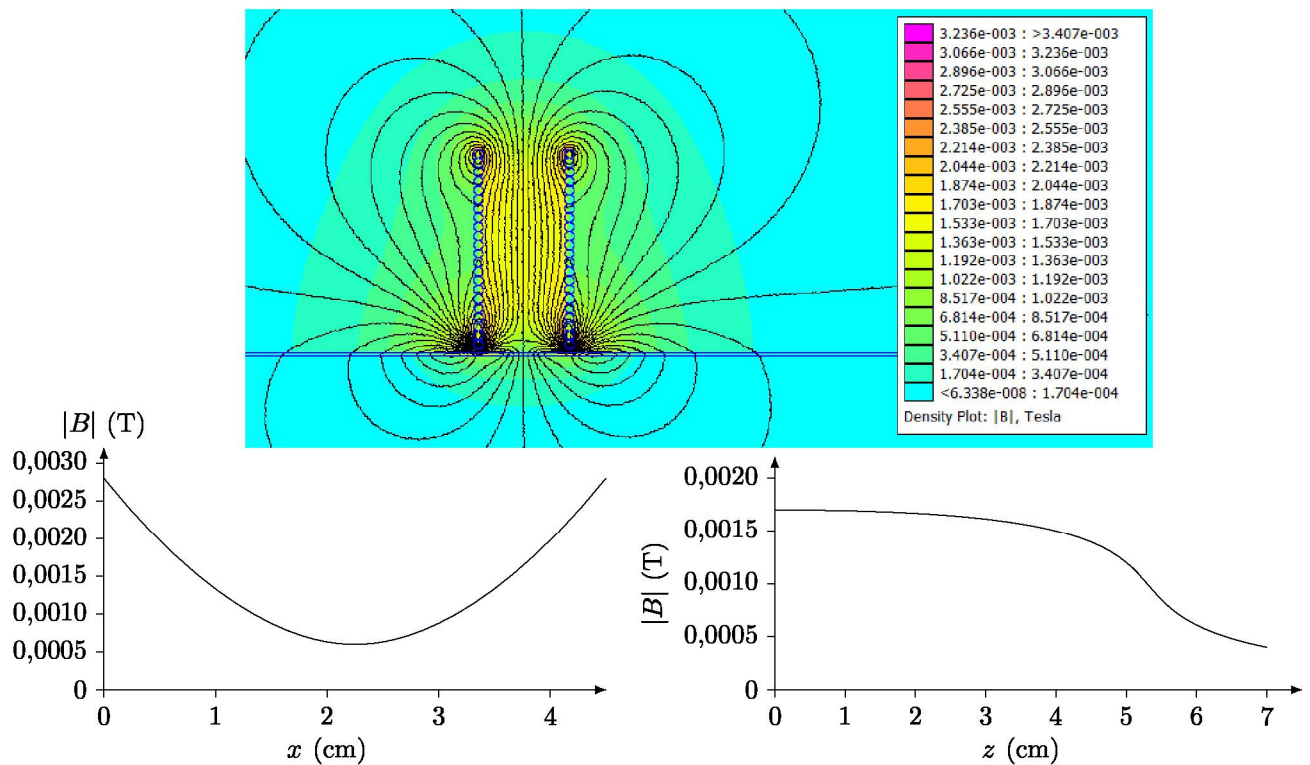


Figure 4 Deuxième simulation

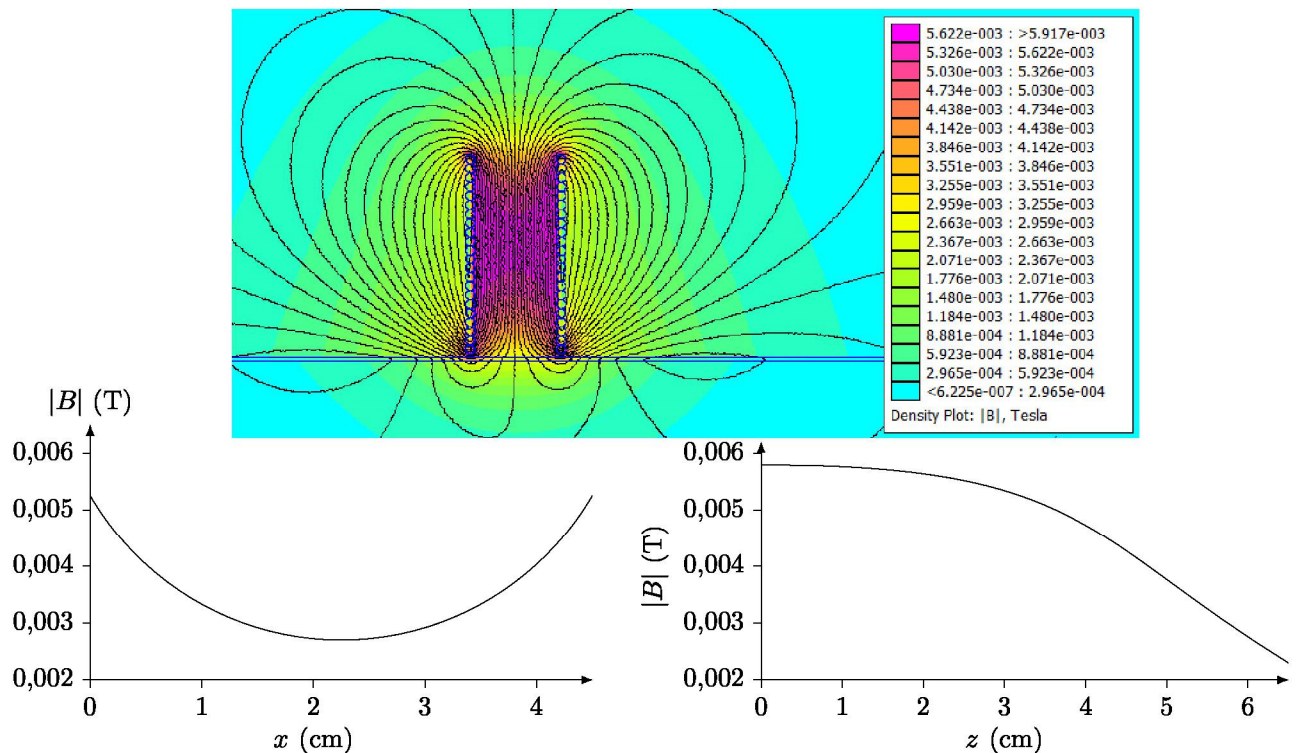


Figure 5 Troisième simulation

A.2) Affecter, en justifiant, chaque simulation à chaque carte.

A.3) On s'intéresse au champ magnétique créé dans la partie de la plaque directement au contact avec la bobine (zone (A) sur la figure 1). Dans une première approximation, on suppose que le champ dans cette zone est de la forme  $\vec{B}(M) = B_0 \cdot \cos(\omega t) \vec{e}_z$  où  $B_0$  est l'amplitude du champ magnétique supposée uniforme.

a) En vous aidant des profils de la carte 2, proposer une valeur numérique pour  $B_0$ .

b) En considérant que le champ au centre O de la bobine peut être assimilé au champ créé par un solénoïde infini et en vous aidant de la carte 2, justifier que  $B_0$  peut s'écrire

$$B_0 = \alpha \frac{\mu_0 N i_0}{\ell_b} \quad (I.1)$$

où  $\alpha$  est un coefficient dont on précisera la valeur numérique.

## B – Courants de Foucault

On se place toujours dans l'hypothèse où le champ magnétique dans la zone (A) est de la forme  $\vec{B}(M) = B_0 \cdot \cos(\omega t) \vec{e}_z$ . Ce champ magnétique étant variable, il apparaît dans la plaque, un champ électrique  $\vec{E}$  orthoradial, lui-même à l'origine de courants induits.

**B.1)** Rappeler l'équation de Maxwell Faraday. À l'aide de la forme intégrale de l'équation de Maxwell-Faraday, déterminer dans la zone (A) l'expression du champ électrique induit  $\vec{E}$  par les variations temporelles de  $\vec{B}$ .

**B.2)** Établir que l'expression du vecteur densité volumique de courant  $\vec{J}$  est donnée par la relation :

$$\vec{J} = \frac{\gamma_0 \omega B_0}{2} r \sin(\omega t) \vec{e}_\theta$$

où  $\vec{e}_\theta$  est le vecteur unitaire orthoradial des coordonnées cylindriques.

## C – Modification de l'impédance de la bobine excitatrice

L'impédance de la bobine en l'absence de la plaque est  $\underline{Z} = R + jL\omega$ . En présence de la plaque, cette impédance est modifiée. Le but de cette sous-partie est de déterminer cette nouvelle impédance.

On modélise les variations de l'impédance  $\underline{Z}$  de la bobine en présence de la plaque de la manière suivante :

$$\underline{Z} = (R + \delta R) + j\omega(L - \delta L) \quad \text{où} \quad \delta R \langle i^2 \rangle = \langle P_J \rangle \text{ et } 2 \delta L \langle i^2 \rangle = \langle E_m \rangle$$

avec

- $P_J$  la puissance dissipée par effet Joule par les courants de Foucault dans la plaque;
- $E_m$  l'énergie magnétique stockée dans la plaque;
- $\langle X \rangle$  désignant la valeur moyenne temporelle de la grandeur  $X(t)$ .

**C.1)** En exploitant soigneusement l'annexes, déterminer les valeurs numériques de  $R$  et de  $L$  qui caractérisent l'impédance de la bobine en l'absence de la plaque.

**C.2)** Justifier à l'aide d'un argument énergétique simple, que la partie réelle de l'impédance de la bobine augmente.

**C.3)** Justifier, en utilisant les cartes données par les figures 3, 4 et 5, que la partie imaginaire de l'impédance de la bobine diminue.

**C.4)** Montrer que  $P_J = \frac{\pi d R_b^4 \gamma_0 \omega^2 B_0^2}{8} \sin^2(\omega t)$

Déduire, en utilisant la relation (I.1), l'expression de  $\delta R$  en fonction de  $\alpha$ ,  $N$ ,  $d$ ,  $R_b$ ,  $\gamma_0$ ,  $\omega$ ,  $\mu_0$  et  $\ell_b$ .

**C.5)** L'énergie électromagnétique  $E_m$  est due au champ magnétique  $\vec{B}'$  créé par les courants de Foucault dans la plaque. Pour simplifier, on suppose que ce champ  $\vec{B}'$  est nul en dehors de la zone (A) et que dans la zone (A) il est de la forme  $\vec{B}' = B'(r, z, t) \vec{e}_z$ .

- a) Rappeler l'équation de Maxwell-Ampère dans le cadre de l'approximation des régimes quasi-stationnaires en présence de courants. En utilisant la forme locale ou intégrale de l'équation de Maxwell-Ampère, déterminer le champ magnétique  $\vec{B}'$  créé dans la zone (A). On supposera ce champ nul pour  $r = R_b$ .
- b) En déduire l'expression de  $E_m$ .  
Déduire, en utilisant la relation (I.1), l'expression de  $\delta L$  en fonction de  $\alpha$ ,  $N$ ,  $d$ ,  $R_b$ ,  $\gamma_0$ ,  $\omega$ ,  $\mu_0$  et  $\ell_b$ .

C.6) Déterminer un ordre de grandeur de  $\delta R$  et  $\delta L$ . Conclure.

C.7) Discuter des avantages et inconvénients à travailler à fréquence plus élevée.

## D – Évolution de $Z$ en présence d'un défaut

La bobine est déplacée le long de la plaque suivant une trajectoire rectiligne. On note  $x$  sa position. Afin de détecter facilement la présence d'éventuels défauts, on observe  $\text{Re}(\underline{Z}) = (R + \delta R)$  et  $\text{Im}(\underline{Z}) = (L\omega - \delta L\omega)$  en fonction de  $x$ .

La plaque présente une fissure superficielle rectiligne, de 0,8 mm de largeur et de 0,4 mm de profondeur, représentée sur la figure 10 et l'opérateur déplace la bobine en direction de la fissure.

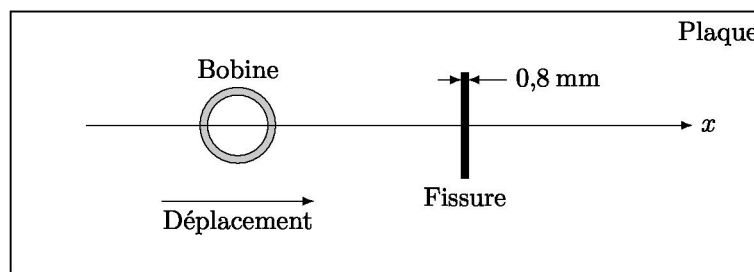


Figure 10 Déplacement de la bobine à la surface de la plaque (échelle non respectée)

La figure 11 présente des relevés effectués pour une fissure centrée en  $x = 0$ , lors d'une expérience similaire mais avec une bobine de configuration différente.

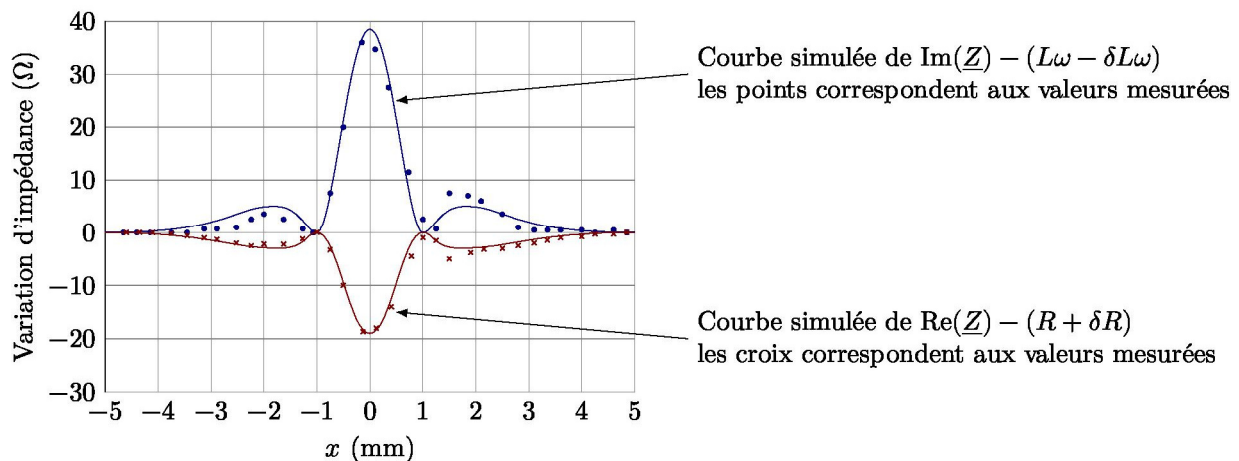


Figure 11 Mesure et simulation des variations de  $\underline{Z}$ . D'après Yann Le Bihan, LGEP, CNRS—Supélec—Université Pierre et Marie Curie—Université Paris-Sud

D.1) Commenter les relevés.

D.2) Comment seraient modifiés les relevés si la fissure était suivant l'axe  $(Ox)$  ?



## Exercice : Expérience de Stern et Gerlach

- Présenter en quelques lignes l'expérience menée par Otto STERN et Walter GERLACH.
- Qu'a révélé cette expérience ?

## ANNEXE Problème n°2 : Mesure de l'impédance de la bobine détectrice

Pour mesurer l'impédance de la bobine, on réalise le montage donné figure 22 où

- la résistance  $R'$  vaut  $500\ \Omega$  ;
- le générateur basse fréquence est réglé en générateur de créniaux de fréquence  $f = 1/T = 1\text{ kHz}$ : pour  $0 \leq t \leq T/2$ ,  $e(t) = E = 5,00\text{ V}$  et pour  $T/2 \leq t \leq T$ ,  $e(t) = 0$  ;
- la tension  $Y_1()$  est utilisée pour déclencher la carte d'acquisition. La fréquence d'échantillonnage étant  $f_e = 50\text{ kHz}$  et la durée d'acquisition est de  $20\text{ ms}$ .

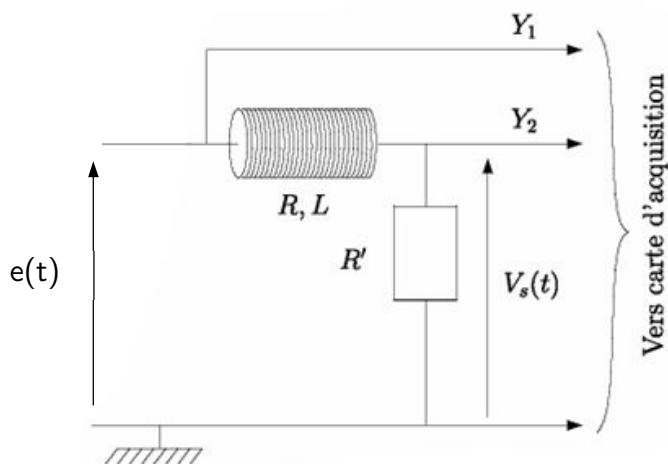


Figure 22 Schéma du montage

Le chronogramme de  $Y_2(t)$  est donné figure 23.

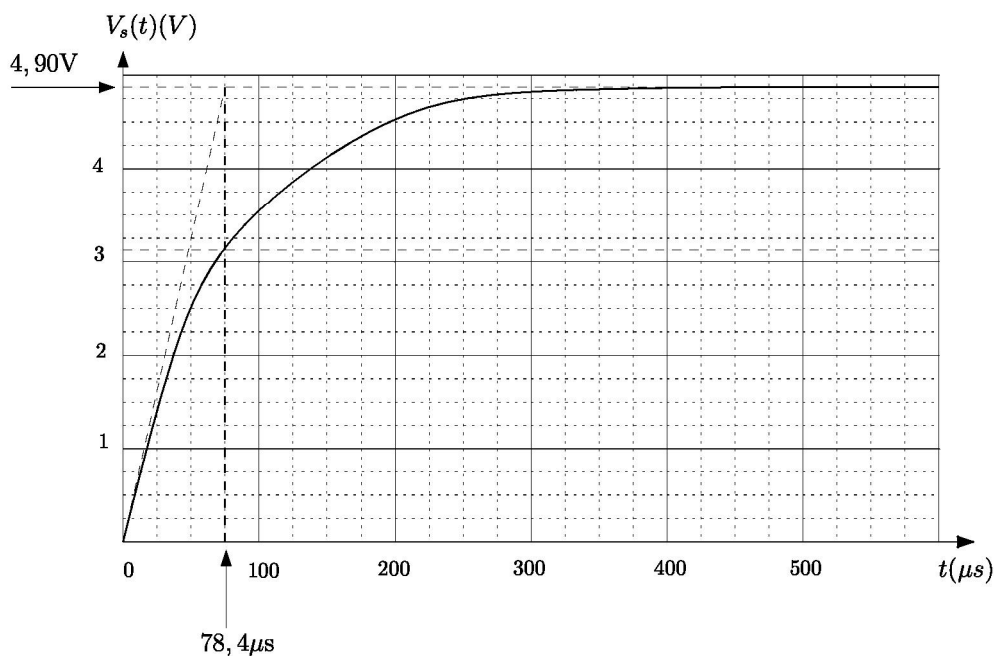


Figure 23 Chronogramme de  $Y_2$