PROBLÈME I

Mesure du dioxygène dissous dans l'eau

Partie A : Diagramme potentiel-pH du manganèse

I.1) Recensons les espèces par degré d'oxydation du manganèse : Mn (0) = Mn(s) ; Mn(II) = (Mn^{2+}, $Mn(OH)_2$(s)) ; Mn(III) = (Mn^{3+}, $Mn(OH)_3$(s)).

Au sein d'un même nombre d'oxydation, les frontières sont verticales. De plus, le potentiel redox augmente avec le nombre d'oxydation, donc III = Mn (0), puis (II,V) = Mn(II) et (I,IV) = Mn(III).

Les hydroxydes existent à grande valeur de pH, on conclut :

$$\boxed{\mathrm{I} = Mn^{3+}; \mathrm{II} = Mn^{2+}; \mathrm{III} = Mn(s); \mathrm{IV} = Mn(OH)_3(s); \mathrm{V} = Mn(OH)_2(s)}$$

I.2) Couple O_2/H_2O : $2\,H_2O(\ell) = O_2(g) + 4\,H^+ 4e^-$. Le potentiel redox du couple est donné par la loi de Nernst :

$$E = E^\circ(O_2/H_2O) + \frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln\left(\frac{a(O_2)a(H^+)^4}{a(H_2O)^2}\right) = E^\circ(O_2/H_2O) + \frac{0{,}06}{4}\log(P(O_2)/P^\circ) + 0{,}06\log(a(H^+))$$

soit à la frontière $\boxed{E = 1{,}23 - 0{,}06\,\mathrm{pH}}$.

Couple H^+/H_2 : $H_2(g) = 2\,H^+ + 2e^-$. Le potentiel redox du couple est donné par la loi de Nernst :

$$E = E^\circ(H^+/H_2) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln\left(\frac{a(H^+)^2}{a(H_2)}\right) = E^\circ(H^+/H_2) - \frac{0{,}06}{2}\log(P(H_2)/P^\circ)) + 0{,}06\log(a(H^+))$$

soit à la frontière $\boxed{E = -0{,}06\,\mathrm{pH}}$.

I.3) Soit la réaction de dissolution : $Mn(OH)_2(s) = Mn^{2+}(aq) + 2\,HO^-(aq)$. On se place à la frontière $Mn^{2+}/Mn(OH)_2$(s) : pH = 8,6 donc $[HO^-] = 10^{-5,4}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$. D'après les conventions aux frontières : $[Mn^{2+}] = 10^{-2}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$. L'équilibre de dissolution étant établi, $K_s = [Mn^{2+}][HO^-]^2 = 1{,}58\times10^{-13}$ soit $\boxed{\mathrm{p}K_s = -\log K_s = 12{,}8}$.

Pour le couple Mn^{2+}/Mn(s) : $Mn(s) = Mn^{2+} + 2e^-$. Le potentiel redox est :

$$E = E^\circ(Mn^{2+}/Mn(s)) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln\left(\frac{a(Mn^{2+})}{a(Mn)}\right) = E^\circ(Mn^{2+}/Mn(s)) + \frac{0{,}06}{2}\log([Mn^{2+}]/C^\circ)$$

D'après les conventions aux frontières : $[Mn^{2+}] = 10^{-2}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ donc $E_f = E^\circ(Mn^{2+}/Mn(s)) - 0{,}06$ sur la frontière.

On lit $E_f = -1{,}23\,\mathrm{V}$ donc $\boxed{E^\circ(Mn^{2+}/Mn(s)) = -1{,}17\,\mathrm{V}}$.

I.4) L'eau acide et le manganèse ont des domaines disjoints. Ils réagissent spontanément. Le manganèse est oxydé en Mn^{2+} et l'eau réduite en dihydrogène H_2 : c'est le dégagement gazeux observé.

I.5) En milieu basique, l'oxydation du manganèse forme l'hydroxyde $Mn(OH)_2$(s) qui recouvre le manganèse et le protège de l'attaque de l'eau : c'est la passivation.

Partie B : Dosage du dioxygène dissous

I.6) On bouche immédiatement la fiole jaugée afin d'éviter que du dioxygène ne continue à se dissoudre dans l'eau à étudier.

I.7) D'après le diagramme potentiel-pH, pour des pH inférieurs à environ 6, O_2 et Mn^{2+} ont un domaine commun, la réaction serait alors très peu avancée.

Le passage en milieu basique par ajout de soude fait précipiter les ions manganèse sous forme d'hydroxyde de manganèse (II) qui lui a un domaine d'existence disjoint du domaine de O_2. La réaction est alors quantitative (totale).

I.8) L'hydroxyde de manganèse (II) est oxydé par le dioxygène en hydroxyde de manganèse (III), qui est le précipité brun obtenu.

C'est une réaction d'oxyréduction impliquant les couples $Mn(OH)_3/Mn(OH)_2$ et O_2/H_2O. Son équation est :

$$\boxed{4\,Mn(OH)_2(s) + O_2(aq) + 2\,H_2O(\ell) = 4\,Mn(OH)_3(s)}$$

Il faut attendre 30 minutes car cette réaction est probablement lente.

I.9) L'acidification dissout l'hydroxyde de manganèse (III) :

$$\boxed{\mathrm{Mn(OH)_3(s) + 3\,H^+(aq) = Mn^{3+}(aq) + 3\,H_2O(\ell)}}$$

L'ion iodure réduit les ions manganèse (III) en ions manganèse (II). La réaction implique les couples Mn^{3+}/Mn^{2+} et I_2/I^- :

$$\boxed{\mathrm{2\,Mn^{3+}(aq) + 2\,I^-(aq) = 2\,Mn^{2+}(aq) + I_2(aq)}}$$

I.10) Les couples impliqués sont $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ et I_2/I^- :

$$\boxed{\mathrm{2\,S_2O_3^{2-}(aq) + I_2(aq) = S_4O_6^{2-}(aq) + 2\,I^-(aq)}}$$

I.11) À l'équivalence du titrage, $n(I_2) = \dfrac{n(S_2O_3^{2-})}{2}$ soit $\boxed{[I_2] = \dfrac{CV_E}{2V_0}}$.

Ce diiode provient de la réduction du manganèse (III). L'iodure de potassium étant en excès : $\boxed{[\mathrm{Mn(III)}] = 2[I_2] = \dfrac{CV_E}{V_0}}$.

Et ce manganèse provient de la réduction du dioxygène dissous. Le chlorure de manganèse (II) étant en excès :
$\boxed{[O_2] = [\mathrm{Mn(III)}]/4 = \dfrac{CV_E}{4V_0}}$.

I.12) On obtient $\boxed{[O_2] = 2{,}2 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}}$ d'où une concentration massique $\boxed{t(O_2) = [O_2] \times M(O_2) = 7{,}0\,\mathrm{mg \cdot L^{-1}}}$.
C'est bien supérieure à la valeur minimale permettant la survie des poissons, cette eau est adaptée dans un aquarium.

PROBLÈME II

Etude d'un moteur ditherme

Partie A. Questions préliminaires

II.1) Pour un moteur : $W < 0$; $Q_F < 0$; $Q_C > 0$.

II.2) L'énergie utile est le travail fourni, et l'énergie coûteuse la trasfert thermique reçu de la ource chaude : $\eta = \dfrac{-W}{Q_C}$.

II.3) D'après le premier principe, $\Delta U = W + Q_F + Q_C$. Sur un cycle, $\Delta U = 0$ donc $-W = Q_F + Q_C$. Ainsi, $\eta = 1 + \dfrac{Q_F}{Q_C}$.
D'après le deuxième principe, $\Delta S \geqslant \dfrac{Q_F}{T_F} + \dfrac{Q_C}{T_C}$, l'égalité correspondant au cas réversible. Sur un cycle $\Delta S = 0$ soit $\dfrac{Q_F}{T_F} + \dfrac{Q_C}{T_C} \leqslant 0$,donc $\dfrac{Q_F}{Q_C} \leqslant -\dfrac{T_F}{T_C}$.
Pour conclure, $\boxed{\eta \leqslant 1 - \dfrac{T_F}{T_C} = \eta_{\max}}$. L'efficacité est ainsi toujours inférieure à celle obtenue pour un fonctionnement réversible.
Numériquement, on a ici $\boxed{\eta_{\max} = 0{,}69}$.

Partie B. Étude du cycle

II.4) La transformation $3 \to 4$ est adiabatique et réversible donc isentropique. Un gaz parfait suit alors les lois de Laplace, dont $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{const}$. La température est donc proportionnelle à $P^{(\gamma-1)/\gamma}$ soit $T_4/T_3 = (P_4/P_3)^{(\gamma-1)/\gamma}$.
Il vient $\boxed{T_4 = T_C \left(\dfrac{P_m}{P_M}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} = 492\,\mathrm{K}}$.

II.5) La transformation $2 \to 3$ est monobare. Puisqu'aucun travail autre que celui des forces de pression n'est échangé (simple échauffement), $\Delta H = Q$. Or $\Delta H = C_P \Delta T$ avec $C_P = \dfrac{\gamma nR}{\gamma - 1} = \dfrac{\gamma mR}{M(\gamma - 1)}$ pour un gaz parfait.

Pour conclure, donc $\boxed{Q_C = C_P(T_3 - T_2) = \dfrac{\gamma m R}{M(\gamma-1)}(T_C - T_F) = 662\,\text{kJ}}$.

II.6) Comme précédemment, pour le refroidissement monobare $Q_{41} = C_P(T_1 - T_4)$.

La transformation $1 \to 2$ est monotherme donc $\Delta U = 0$ pour un gaz parfait. Or, $\Delta U = Q + W$ donc $Q_{12} = -W_{12}$.

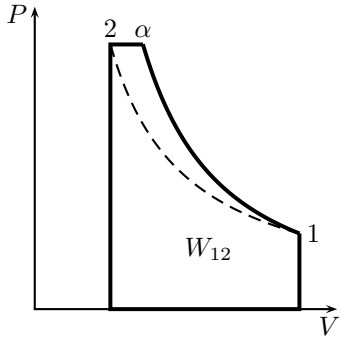
Pour conclure, $\boxed{Q_F = Q_{41} + Q_{12} = \dfrac{mR\gamma}{M(\gamma-1)}\left(T_F - T_C\left(\dfrac{P_m}{P_M}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}\right) - W_{12}}$.

II.7) Sur un cycle $\Delta S = S_e + S_c = 0$ donc $\boxed{S_c = -S_e = -\dfrac{Q_F}{T_F} - \dfrac{Q_C}{T_C} = \dfrac{mR\gamma}{M(\gamma-1)}\left[\dfrac{T_F}{T_C} + \dfrac{T_C}{T_F}\left(\dfrac{P_m}{P_M}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} - 2\right] + \dfrac{W_{12}}{T_F}}$.

II.8) Toutes choses égales par ailleurs, S_c diminue si W_{12} diminue.

Partie C. Etude de la transformation 1 → 2

II.9) L'aire entourée en gras représente le travail (positif puisque $\Delta V < 0$).



II.10) Loi de Laplace : $\boxed{T_\alpha = T_F\left(\dfrac{P_M}{P_m}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}}$.

II.11) On sait que $W_{12} = -Q_{12}$. $Q_{1\alpha} = 0$ puisque la transformation est adiabatique. La transformation $\alpha \to 2$ est monobare et sans travail autre que les forces de pression donc $\Delta H = Q_{\alpha 2}$.

Pour conclure $\boxed{W_{12} = -C_P(T_2 - T_\alpha) = \dfrac{\gamma m R T_F}{M(\gamma-1)}\left[\left(\dfrac{P_M}{P_m}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} - 1\right] = 271\,\text{kJ}}$.

II.12) On ajoute les travaux : $\boxed{W_{12} = \dfrac{\gamma m R T_F}{M(\gamma-1)}\left[\left(\dfrac{P'}{P_m}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} + \left(\dfrac{P_M}{P'}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} - 2\right]}$.

II.13) On cherche P' qui minimise cette expression donc qui annule sa dérivée :

$\dfrac{\mathrm{d}W_{12}}{\mathrm{d}P'} = \dfrac{\gamma m R T_F}{M(\gamma-1)}\left(P'^{-1/\gamma} P_m^{(1-\gamma)/\gamma} - P_M^{(\gamma-1)/\gamma} P'^{(1-2\gamma)/\gamma)}\right) = 0.$

La parenthèse s'annule lorsque $P'^{(2\gamma-1)/\gamma - 1/\gamma} = (P_M P_m)^{(\gamma-1)/\gamma}$ soit lorsque $P'^2 = P_M P_m$.

La pression intermédiaire qui minimise le travail est donc $\boxed{P^* = \sqrt{P_M P_m} = 3{,}16\,\text{bar}}$.

II.14) On obtient alors $\boxed{W_{12} = 227\,\text{kJ}}$ qui est effectivement plus faible que pour une compression simple.

II.15) En reprenant le diagramme de Clapeyron ci-dessus, on voit qu'en multipliant les compressions l'écart à l'isotherme entre 1 et 2 se fait de plus en plus petit, mais tout en restant au-dessus. L'aire sous la courbe ne pourra donc jamais devenir inférieure à l'aire sous l'isotherme (en pointillés sur le diagramme).

II.16) $W_{12}^{\lim} = -\displaystyle\int_{V_1}^{V_2} P\mathrm{d}V = -nRT_F\int_{V_1}^{V_2}\frac{1}{V}\mathrm{d}V = nRT_F\ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = nRT_F\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$ puisque $PV = \text{const}$ sur une isotherme.

Il vient $\boxed{W_{12}^{\text{lim}} = nRT_F \ln\left(\frac{P_M}{P_m}\right) = 191\,\text{kJ}}$ (qui est effectivement plus faible que les valeurs précédentes).

II.17) En utilisant le résultat de la question II.6), on calcule $Q_F = -397\,\text{kJ}$. Avec la valeur obtenue à la question II.5) on obtient $\boxed{\eta = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} = 0{,}40}$.

C'est bien inférieur au rendement maximal (calculé à la question II.3)).

PROBLÈME III

Chauffage d'une maison

Soit un cycle de la PAC ayant une durée infinitésimale $\mathrm{d}t$. L'énergie dissipée à travers les murs pendant cette durée est $\delta E_{dis} = \mathcal{P}_{th}\mathrm{d}t = \frac{T_{int} - T_{ext}}{R_{th}}\mathrm{d}t$.

Cette énergie dissipée doit être compensée par le chauffage. L'air intérieur correspond à la source chaude pour une pompe à chaleur (PAC). Le transfert thermique reçu par la PAC de la source chaude est donc $\delta Q_{ch} = -\delta E_{dis} = \frac{T_{ext} - T_{int}}{R_{th}}\mathrm{d}t$.

Le coefficient de performance (COP) de la PAC est défini comme le rapport entre le transfert thermique fourni à la source chaude ($-\delta Q_{ch}$) et le travail électrique reçu (δW). On a donc $\delta W = \frac{-\delta Q_{th}}{\text{COP}} = \frac{T_{int} - T_{ext}}{R_{th}\text{COP}}\mathrm{d}t$.

Pour obtenir l'énergie totale consommée, on intègre sur toute la durée de chauffage : $E_{elec} = \frac{1}{R_{th}\text{COP}}\int(T_{int} - T_{ext})\mathrm{d}t$.

On suppose que le chauffage est utilisé quand la température journalière maximale n'atteint pas 19 °C, soit entre octobre et avril inclus (7 mois, soit une durée $\Delta t = 5{,}0 \times 10^3\,\text{h}$).

Pendant cette période, la température moyenne passe de 3 °C à 15 °C, soit en moyenne 9 °C, d'où un écart moyen avec la température intérieure $(T_{int} - T_{ext})_{moy} = 10\,\text{K}$.

L'intégrale vaut donc $\int(T_{int} - T_{ext})\mathrm{d}t = (T_{int} - T_{ext})_{moy}\Delta t = 5{,}0 \times 10^4\,\text{Kh}$ et l'énergie électrique consommée est $E_{elec} = 1{,}0 \times 10^6\,\text{Wh}$ ce qui coûte $\boxed{\text{200 euros}}$.