PROBLÈME I

Mesure du dioxygène dissous dans l'eau

L'eau sous forme liquide est un élément essentiel à la vie telle que nous la connaissons. Néanmoins, elle doit aussi contenir une quantité suffisante de dioxygène dissous pour réguler la nature de la faune et de la flore.

Ce problème étudie une méthode de dosage du dioxygène dissous dans l'eau en exploitant la chimie du manganèse.

Données :

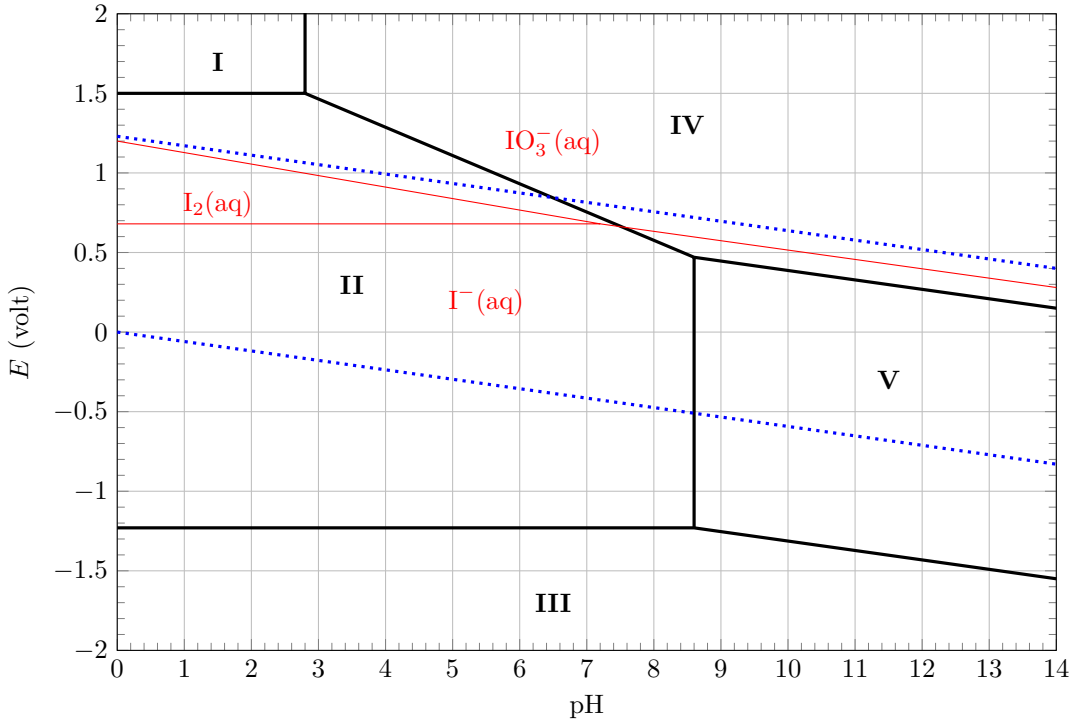
— Potentiels redox standards à 298 K : $E^\circ(I_2/I^-) = 0{,}62\,V$; $E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0{,}08\,V$; $E^\circ(O_2/H_2O) = 1{,}23\,V$.

— On prendra : $\frac{RT}{\mathcal{F}}\ln(x) = 0{,}06\log(x)$.

— Masse molaire de l'oxygène : $M_O = 16{,}0\,g\cdot mol^{-1}$.

Partie A : Diagramme potentiel-pH du manganèse

On donne le diagramme potentiel-pH du manganèse à 298 K, pour une concentration totale en espèces dissoutes de $10^{-2}\,mol\cdot L^{-1}$. On s'intéresse aux espèces suivantes : Mn(s), $Mn(OH)_3(s)$, Mn^{2+}, $Mn(OH)_2(s)$ et Mn^{3+}. On superpose en rouge le diagramme E-pH de l'iode et en pointillés bleus le diagramme E-pH de l'eau.



I.1) Préciser le nombre d'oxydation du manganèse dans chacune des formes envisagées. En déduire quelles sont les espèces qui correspondent à chacun des domaines numérotés de I à V.

I.2) Rappeler les deux demi-équations redox associées à l'eau. En déduire les deux équations des droites qui délimitent le domaine de stabilité de l'eau, avec la convention habituelle $P(H_2) = P(O_2) = 1\,bar$, à $T = 298\,K$.

I.3) D'après les positions des domaines de prédominance ou d'existence des différentes espèces liées au manganèse, déterminer les valeurs approchées du pK_s de $Mn(OH)_2$ et du potentiel standard $E^\circ(Mn^{2+}/Mn(s))$.

I.4) Lorsqu'on verse un peu de poudre de manganèse dans de l'eau légèrement acidifiée, on observe un dégagement gazeux. De quel gaz s'agit-il ? Justifier.

I.5) Avec la même expérience effectuée en milieu basique (pH $\sim$ 11), on n'observe aucun dégagement gazeux. Expliquer.

Partie B : Dosage du dioxygène dissous

Pour déterminer la concentration en dioxygène dissous dans l'eau, on utilise la méthode de Winkler dont le protocole est décrit ci-après :

- Première étape : remplir d'eau à doser une fiole de 250 mL jusqu'à son trait de jauge. On y place un barreau aimanté. Ajouter ensuite quelques pastilles de soude et 2 g de chlorure de manganèse (II). Boucher immédiatement la fiole jaugée.
- Deuxième étape : agiter jusqu'à dissolution complète des réactifs et attendre environ trente minutes. On observe un précipité brun.
- Troisième étape : Verser le contenu de la fiole jaugée dans un grand bécher contenant de l'acide sulfurique concentré et ajouter très rapidement 3 g d'iodure de potassium. Homogénéiser et agiter jusqu'à disparition totale du précipité brun et persistance d'une couleur jaune limpide.
- Quatrième étape : prélèver un volume $V_0 = 100\,\text{mL}$ de cette solution et la doser par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C = 1{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Un indicateur coloré indique la fin du dosage pour un volume de solution titrante versé noté V_E.

I.6) Dans la première étape, pourquoi faut-il boucher immédiatement la fiole ?

I.7) Expliquer pourquoi il est nécessaire de se placer initialement (étapes 1 et 2 du protocole) en milieu fortement basique. On pourra justifier la réponse en prenant appui sur les diagrammes E-pH.

I.8) Identifier la nature du précipité brun formé et écrire l'équation qui modélise sa formation (étape 2 du protocole). Proposer une explication à la nécessité d'attendre trente minutes.

I.9) Écrire les équations qui modélisent les transformations chimiques qui interviennent lors du passage en milieu acide et de l'ajout d'iodure de potassium (étape 3 du protocole). On pourra justifier la réponse en prenant appui sur les diagrammes E-pH.

I.10) Écrire l'équation de la réaction support du titrage qui intervient lors de l'étape 4.

I.11) Sachant que le chlorure de manganèse et l'iodure de potassium ont été introduits en large excès, montrer que la concentration en dioxygène dissous dans l'eau analysée est donnée par la relation suivante :

$$[\text{O}_2] = \frac{CV_E}{4V_0}$$

I.12) On titre l'eau d'un aquarium et on mesure $V_E = 8{,}7\,\text{mL}$. Sachant qu'une concentration minimale de 4 mg/L de dioxygène dissous est nécessaire à la survie des poissons, l'eau de l'aquarium est est-elle adaptée ?

PROBLÈME II

Etude d'un moteur ditherme

On étudie dans ce problème le cycle thermodynamique d'une machine motrice ditherme qui fonctionne au contact de deux thermostats dont les températures sont respectivement notées T_F pour le thermostat le plus froid (noté Σ_F) et T_C pour le thermostat le plus chaud (noté Σ_C). Le système que l'on considère au cours du cycle est une masse m d'air assimilable à un gaz parfait dont le rapport de capacités thermiques est noté γ.

La masse d'air subit dans le moteur la succession de transformations suivante :

— Une transformation d'un état d'équilibre noté 1 à un état d'équilibre noté 2, qui fait passer la pression d'une valeur basse P_m à une valeur haute P_M. Les températures dans l'état 1 et dans l'état 2 sont $T_1 = T_2 = T_F$. À ce stade rien n'est dit sur la nature ni la réalisation de cette transformation. On note W_{12} la quantité d'énergie échangée sous forme de travail par le système au cours de la transformation $1 \to 2$.

— Un échauffement monobare au contact du thermostat Σ_C de l'état d'équilibre 2 à l'état d'équilibre 3, où la température et la pression sont respectivement $T_3 = T_C$ et $P_3 = P_M$.

— Une détente adiabatique réversible qui fait passer le gaz de l'état d'équilibre 3 à l'état d'équilibre 4, où la pression vaut $P_4 = P_m$ et la température T_4.

— De l'état d'équilibre 4, un refroidissement monobare au contact du thermostat Σ_F ramène le système à l'état initial d'équilibre 1.

Données :

- Masse d'air décrivant le cycle : $m = 1\,\text{kg}$
- Rapport de capacités thermiques de l'air : $\gamma = 1{,}4$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314\,\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse molaire de l'air : $M = 29\,\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Température de la source froide (atmosphère) : $T_F = 290\,\text{K}$
- Température de la source chaude : $T_C = 950\,\text{K}$
- Pression basse : $P_m = 10^5\,\text{Pa}$
- Pression haute : $P_M = 10^6\,\text{Pa}$

Partie A. Questions préliminaires

On note W la quantité d'énergie échangée sous forme de travail avec le milieu extérieur par le système au cours d'un cycle. Q_F et Q_C sont respectivement les quantités d'énergie échangées sous forme de transfert thermique par le système avec Σ_F et Σ_C au cours d'un cycle.

II.1) Quels sont les signes de W, Q_F et Q_C pour un moteur dans la convention thermodynamique ?

II.2) Définir l'efficacité thermodynamique (notée η) du moteur.

II.3) Montrer que l'efficacité maximale du moteur est obtenue pour un fonctionnement réversible. Donner son expression et sa valeur numérique pour le moteur étudié.

Partie B. Étude du cycle

II.4) Exprimer littéralement puis calculer numériquement la température T_4.

II.5) L'échange d'énergie Q_C sous forme de transfert thermique avec Σ_C ne s'effectue au cours du cycle que sur la transformation $2 \to 3$. Exprimer littéralement puis calculer numériquement Q_C.

II.6) L'échange d'énergie Q_F sous forme de transfert thermique avec Σ_F s'effectue au cours du cycle sur la transformation $4 \to 1$ et sur la transformation $1 \to 2$. Exprimer littéralement Q_F en faisant intervenir W_{12}.

II.7) A partir de l'écriture du deuxième principe de la thermodynamique sur le cycle, déduire des questions précédentes une expression de l'entropie créée sur le cycle en fonction de T_F, T_C, W_{12} et des constantes du problème.

II.8) En déduire que la diminution de l'entropie créée sur ce cycle passe par la minimisation de W_{12}.

Partie C. Etude de la transformation 1 → 2

Dans le dispositif réel, le fluide traverse deux éléments technologiques différents qui le font passer de l'état d'équilibre 1 à l'état d'équilibre 2 :

- Le premier élément est un système de compression qui permet d'amener le fluide jusqu'à la pression haute P_M.
- Le second élément est une simple canalisation qui permet le transport du fluide sur de longues distances (car les thermostats sont très éloignés). Au cours de ce transport, le fluide échange de l'énergie par transfert thermique avec Σ_F (qui est ici l'atmosphère) et finit par atteindre l'équilibre avec cette source (état 2). La transformation que subit le fluide est supposée monobare.

L'objectif de cette partie est d'étudier plusieurs types de systèmes à compression de façon à comprendre comment on peut minimiser W_{12}.

Dans un premier temps on considère un compresseur simple. L'air pris dans son état d'équilibre 1 subit une compression adiabatique que l'on supposera réversible. Le fluide sort du compresseur dans l'état d'équilibre α pour lequel $P_\alpha = P_M$. En sortie du compresseur le fluide pénètre dans la canalisation.

II.9) Positionner qualitativement les points d'équilibre 1, α et 2 dans un diagramme de Clapeyron (P, V). Représenter sur ce diagramme l'énergie W_{12} échangée par le système sous forme de travail.

II.10) Déterminer l'expression de la température T_α du système en sortie du compresseur.

II.11) Montrer que $W_{12} = \dfrac{mRT_F\gamma}{M(\gamma-1)}\left[\left(\dfrac{P_M}{P_m}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} - 1\right]$. Calculer sa valeur numérique.

On considère maintenant un compresseur double étage, qui est une succession de deux compresseurs simples. Le premier amène le système à la pression P' intermédiaire entre P_m et P_M et le second l'amène dans l'état 2.

II.12) En utilisant le résultat de la question II.11), donner l'expression de W_{12} pour ce processus.

II.13) Montrer qu'il existe une valeur de P' qui minimise la valeur de W_{12}. Exprimer littéralement puis calculer numériquement cette valeur que l'on notera P^*.

II.14) Calculer numériquement W_{12} dans le cas où $P' = P^*$. Commenter le résultat.

Afin de diminuer encore davantage le travail W_{12}, on peut imaginer augmenter le nombre d'étages successifs.

II.15) Expliquer qualitativement pourquoi on ne pourra jamais descendre en dessous d'une valeur limite $W_{12}^{\lim}$ pour W_{12} correspondant à une transformation isotherme de l'état 1 à l'état 2.

II.16) Exprimer littéralement puis calculer numériquement $W_{12}^{\lim}$. Pour la suite on prendra $W_{12} = W_{12}^{\lim}$.

II.17) Calculer numériquement l'efficacité thermodynamique du moteur. Commenter.

PROBLÈME III

Chauffage d'une maison

On désire maintenir dans une maison une température constante 19 °C. Lorsqu'il fait plus froid à l'extérieur, un chauffage est nécessaire pour compenser la dissipation thermique à travers les murs et les fenêtres. Pour ce faire on utilise une pompe à chaleur fonctionnant entre l'air intérieur jouant le rôle de source chaude, et l'air extérieur comme source froide.

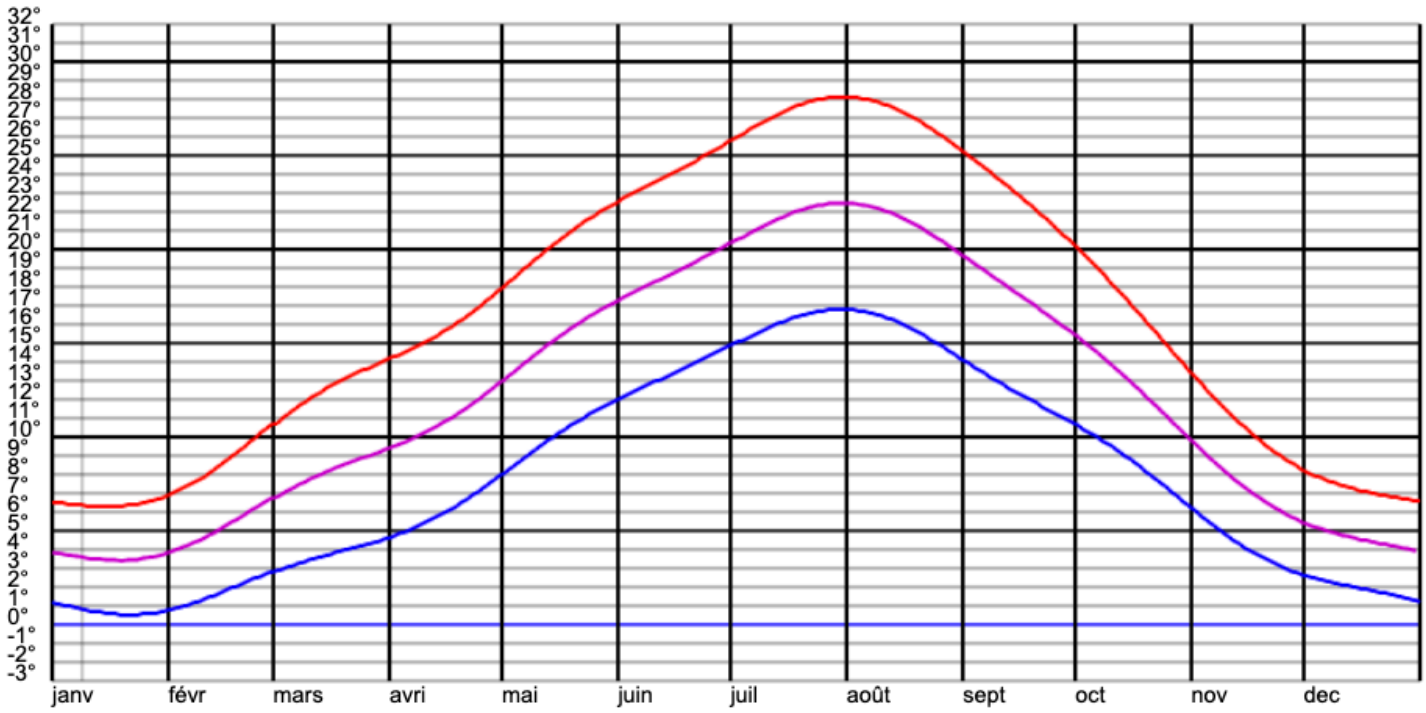
La puissance thermique qui traverse les murs et fenêtres de l'intérieur vers l'extérieur est $\mathcal{P}_{th} = \dfrac{T_{int} - T_{ext}}{R_{th}}$ où T_{int} et T_{ext} sont respectivement les températures à l'intérieur et à l'extérieur de la maison, et R_{th} est la résistance thermique de l'habitation.

Résolution de problème : estimer le coût du chauffage sur une année.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie même si elle n'a pas abouti, car elle est valorisée dans le barème.

Données :

- la résistance thermique de la maison vaut $R_{th} = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{K \cdot W^{-1}}$;
- la pompe à chaleur possède un coefficient de performance de 5,0 ;
- le coût de l'éclectricité est de 0,20 €/kWh ;
- l'évolution de la température journalière au cours de l'année est donnée sur le graphe suivant :



courbe bleue : température minimale ; courbe rouge : température maximale ; courbe violette : température moyenne.
source : meteo-lyon.net