

PROBLÈME I

Rayonnement synchrotron

Toute particule chargée accélérée avec une accélération \vec{a} dans le référentiel d'étude, rayonne un champ électromagnétique. La puissance rayonnée dans tout l'espace est donnée par la formule de Larmor :

$$\mathcal{P} = \frac{q^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \vec{a}^2$$

Dans le cas d'une particule chargée relativiste, ce rayonnement, qui possède une large étendue spectrale, est appelé lumière synchrotron et peut être utilisé pour sonder la matière.

Dans le synchrotron SOLEIL situé à Saclay, les particules utilisées sont des électrons. Ce synchrotron peut être décrit de manière simplifiée en quatre parties (voir figure 1) :

- Un accélérateur linéaire d'électrons (canons à électrons + LINAC) : les électrons sont produits par un canon à électrons. Dans l'accélérateur linéaire (LINAC), de 16 mètres de long, ils sont accélérés sous l'action d'un champ électrique uniforme tout en étant regroupés par paquets, ce qui permet d'obtenir un faisceau pulsé d'électrons. À la sortie du LINAC, chaque électron possède une énergie cinétique moyenne de 100 MeV.
- Le booster : après la première accélération, le faisceau d'électrons est dirigé vers un deuxième accélérateur, circulaire, appelé booster qui porte leur énergie cinétique moyenne à la valeur de fonctionnement nominale de SOLEIL, soit 2,75 GeV.
- Un anneau de stockage : il y règne un vide poussé. Les électrons y circulent en suivant une trajectoire circulaire, dont le rayon R_0 vaut 56 m, sous l'action d'un champ magnétique.
- Les lignes de lumière : une partie du rayonnement synchrotron produit par les électrons en mouvement circulaire est utilisée dans des laboratoires afin de mener à bien l'expérience prévue.

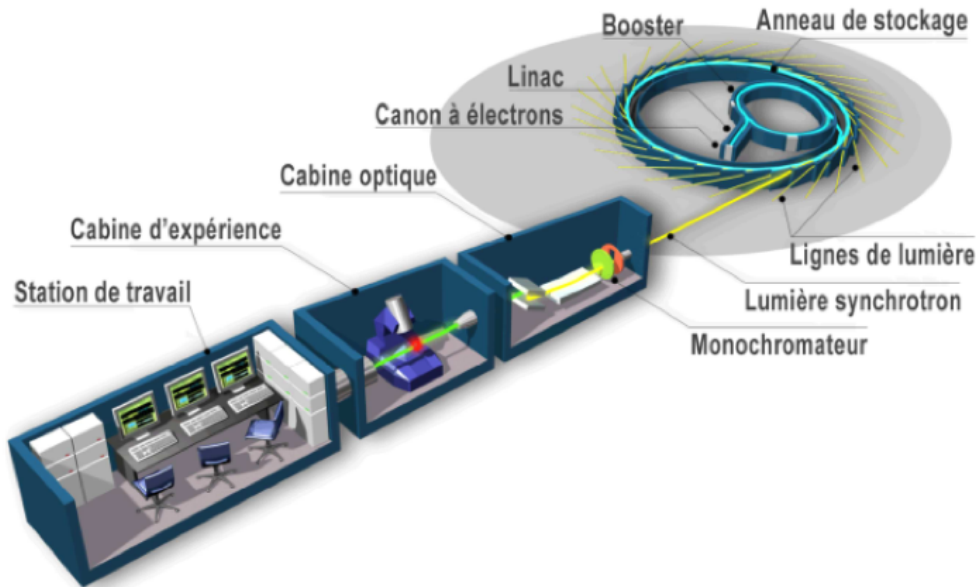


FIGURE 1 – Schéma général du synchrotron SOLEIL

Données :

- charge élémentaire $e = 1,602 \times 10^{-19}$ C
- masse de l'électron $m_e = 9,109 \times 10^{-31}$ kg
- vitesse de la lumière dans le vide $c = 299\,792\,458$ m · s⁻¹
- perméabilité diélectrique du vide $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ F · m⁻¹

À l'exception des questions I.8) et I.9), l'étude est menée dans le cadre de la physique classique. L'effet des pertes d'énergie par rayonnement sur le mouvement est négligé dans tout le problème.

Partie A. Accélération des électrons

On modélise l'accélérateur linéaire d'électrons (LINAC) par une cavité formée de deux plaques fines et conductrices de grandes dimensions transversales en $x = 0$ et en $x = d$, auxquelles on applique une différence de potentiel constante $U = V(d) - V(0) > 0$ de telle sorte que règne dans l'espace entre les plaques un champ électrostatique uniforme : $\vec{E}_0 = -\frac{U}{d} \vec{e}_x$ (voir figure 2).

Les plaques sont percées le long de l'axe (Ox) afin de permettre aux électrons d'entrer (en $x = 0$) avec une vitesse supposée nulle et de sortir (en $x = d$) de la cavité accélératrice.

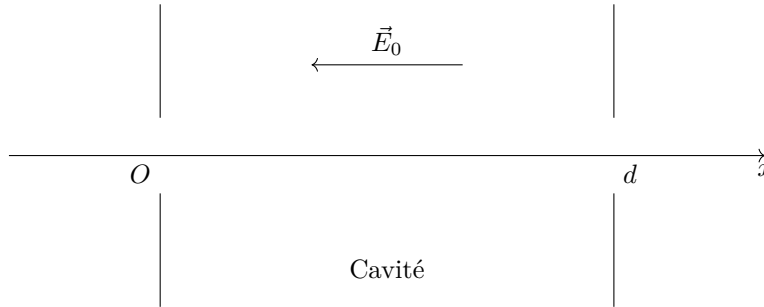


FIGURE 2 – Cavité accélératrice

On fait l'hypothèse que les électrons dans le LINAC sont indépendants et que chaque électron est seulement soumis à la force électrique exercée par le champ électrique.

I.1) Exprimer l'énergie cinétique de l'électron à sa sortie de la cavité. Justifier.

I.2) En exploitant les caractéristiques du LINAC fournies en introduction, en déduire les valeurs de la tension accélératrice U et de la norme E_0 du champ électrique qui interviennent dans le modèle étudié. Commenter ces résultats sachant que l'air sec à pression atmosphérique devient conducteur (formation d'arcs électriques) lorsque le champ électrique y dépasse la valeur de $3,6 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$.

I.3) Justifier, en se basant sur des estimations numériques, qu'il est bien légitime de négliger l'influence du poids de l'électron pendant cette première phase d'accélération.

I.4) Déterminer l'expression de la vitesse de l'électron en sortie du LINAC en fonction de U , e et m_e . Calculer la valeur de cette vitesse et la comparer à c . Commenter.

Partie B. Anneau de stockage

Les électrons sont encore accélérés dans un petit anneau nommé booster, puis le faisceau est injecté dans une région où seul règne un champ magnétique statique et uniforme $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$. Soit un électron de vitesse initiale \vec{v}_0 perpendiculaire au champ magnétique, donc dans le plan (xOy).

I.5) Montrer que l'énergie cinétique de l'électron \mathcal{E}_c est constante.

I.6) Montrer que la trajectoire est circulaire et reste dans le plan (xOy). Déterminer son rayon R_0 en fonction de v_0 et $\omega = eB_0/m$.

I.7) Déterminer l'expression de l'énergie rayonnée \mathcal{E}_{ray} par un électron sur un tour, en fonction de v_0 , R_0 et de constantes.

En tenant compte des effets relativistes, la relation précédente devient : $\mathcal{E}_{\text{ray}} = \gamma^4 \frac{e^2 v_0^3}{3\epsilon_0 R_0 c^3}$ où $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$ est le facteur de Lorentz. Ce dernier intervient également dans l'expression relativiste de l'énergie cinétique : $\mathcal{E}_c = (\gamma - 1)mc^2$.

I.8) Déterminer la valeur du facteur de Lorentz γ pour les électrons pénétrant dans l'anneau de stockage avec une énergie cinétique de 2,75 GeV. En déduire la valeur exacte (au $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ près) de leur vitesse.

I.9) Calculer l'énergie rayonnée par un électron sur un tour. En déduire le temps $\tau_{10\%}$ au bout duquel le faisceau aura perdu 10% de son énergie cinétique initiale. Commenter.

Génératrice linéaire

Les moteurs thermiques fournissent généralement de la puissance mécanique sous la forme d'un mouvement linéaire d'un piston. Pour convertir cette puissance en puissance électrique, on peut utiliser une génératrice linéaire. Un modèle très simplifié de cette conversion est celui des rails de Laplace.

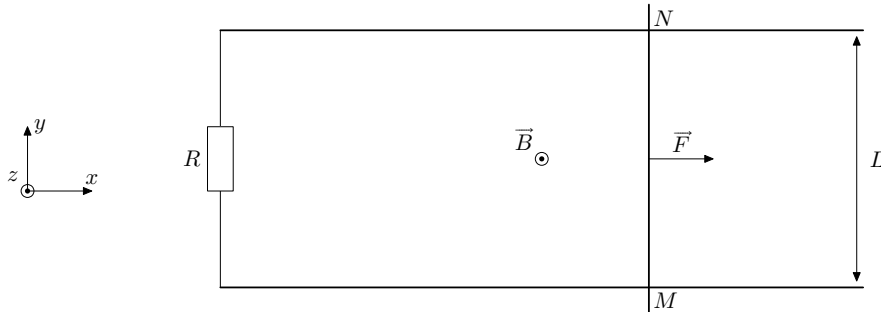


FIGURE 3 – Schéma de l'expérience des rails de Laplace

On considère le dispositif des rails de Laplace représenté figure 3. Il est constitué de :

- deux rails fixes conducteurs parallèles distants de L ;
- une barre conductrice rectiligne mobile MN de masse m , pouvant se déplacer suivant la direction des deux rails fixes. Les frottements sont négligés.

L'ensemble forme un circuit déformable, plongé dans un champ magnétique $\vec{B} = B\vec{e}_z$ stationnaire et uniforme.

On considère que le circuit ainsi formé possède une résistance électrique totale R . La tige est initialement immobile.

On néglige tout phénomène d'auto-induction.

À partir de $t = 0$ un opérateur extérieur applique à la barre une force $\vec{F} = F\vec{e}_x$ constante sur la tige initialement immobile. On repère la position de la tige par son abscisse x .

II.1) Prévoir qualitativement l'évolution de la vitesse de la tige.

II.2) Donner l'expression de la force de Laplace s'exerçant sur une barre conductrice MN parcourue par un courant i orienté de M à N dans un champ magnétique uniforme et stationnaire.

II.3) On suppose la tige en mouvement, compléter le schéma de la figure 3 en représentant la force électromotrice d'induction $e(t)$, le courant i ainsi que la force de Laplace. Indiquer le signe de i en justifiant. On ne cherchera pas à donner les valeurs de ces grandeurs pour le moment.

II.4) Établir l'expression de la force électromotrice d'induction $e(t)$ en fonction de $v(t)$, L et B .

II.5) Donner l'équation électrique du système liant $e(t)$, $i(t)$ et les paramètres du problème.

II.6) Établir l'équation mécanique du système liant $\dot{v}(t)$, F , $i(t)$ et les paramètres du problème.

II.7) Dédire des équations précédentes une équation différentielle sur $v(t)$. Identifier une constante de temps τ .

II.8) Résoudre cette équation différentielle et puis tracer $v(t)$ en fonction du temps. On y fera apparaître sur le graphe le temps caractéristique τ . Ces résultats sont-ils en accord avec la prédiction de la question **II.1)** ?

II.9) Exprimer la puissance de la force de Laplace \mathcal{P}_L .

II.10) Donner l'expression de la puissance dissipée par effet Joule \mathcal{P}_J en fonction de $i(t)$, L , B et $v(t)$, puis en fonction de la puissance de la force de Laplace \mathcal{P}_L . Interpréter cette relation.

II.11) Donner l'expression de la puissance fournie par l'opérateur extérieur \mathcal{P}_{op} en fonction de F et $v(t)$.

II.12) À partir de l'équation mécanique, effectuer un bilan de puissance global et interpréter chacun des termes.

PROBLÈME III

Dosage de l'éthanol par manganimétrie

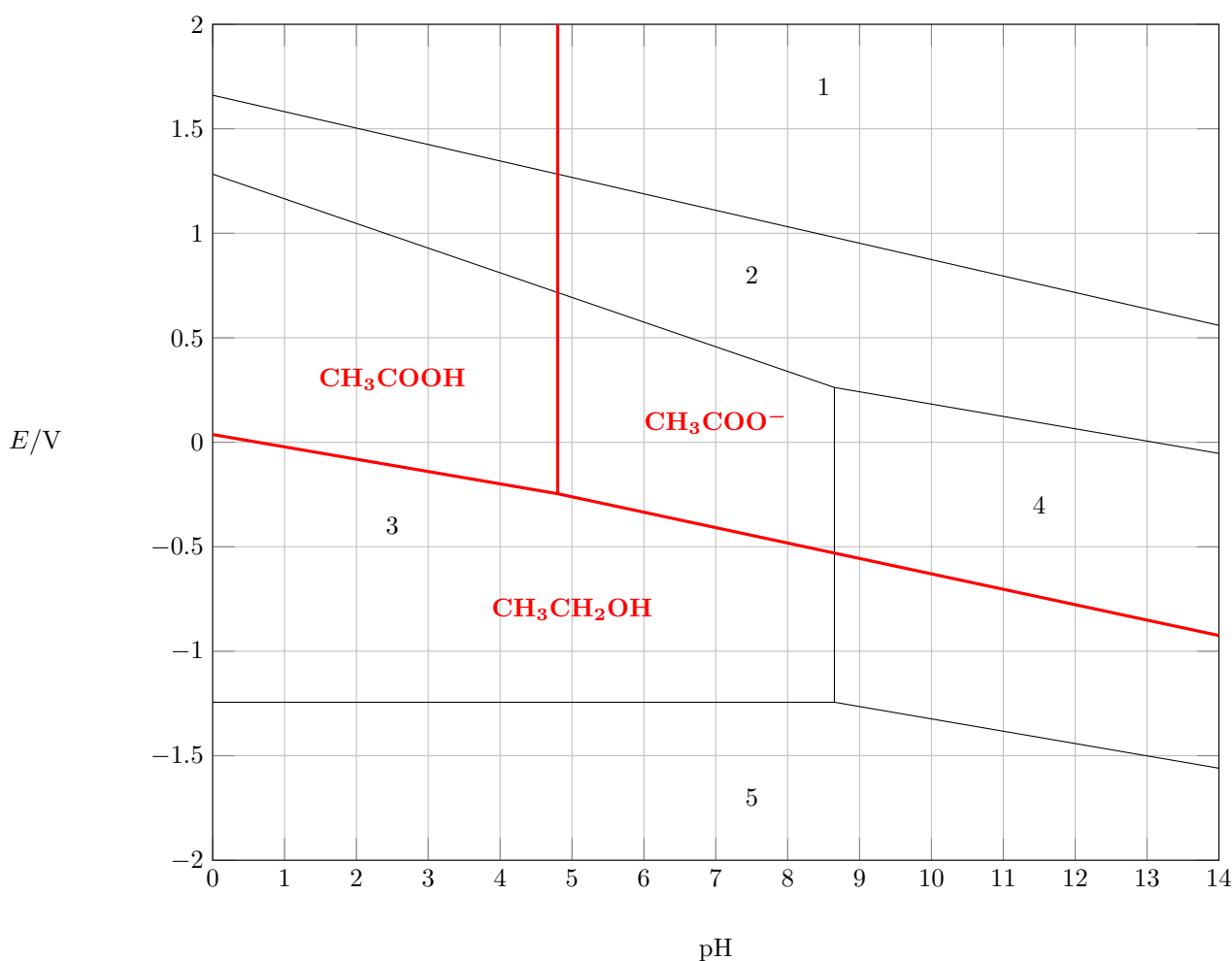
Les biocarburants contiennent de l'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) d'origine végétale. Ce problème étudie une méthode de dosage de l'éthanol contenu dans un biocarburant par titrage avec le permanganate de potassium.

Données :

- masse molaire de l'éthanol $M = 46,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- masse volumique de l'éthanol $\rho = 789 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 10^{-14,0}$

Partie A. Diagramme potentiel-pH

Ont été superposés ci-après les diagrammes potentiel-pH du manganèse (traits noirs fins) et de l'éthanol (traits rouges épais). Par convention, il y a égalité des concentrations aux frontières séparant deux espèces en solution. Pour le manganèse, la concentration totale en espèce dissoute vaut $C = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



III.1) Associer aux différents domaines du diagramme les espèces solides Mn, MnO_2 et Mn(OH)_2 ainsi que les ions en solution Mn^{2+} et MnO_4^- . Justifier. On précisera pour chaque espèce du manganèse son nombre d'oxydation.

III.2) Déterminer l'équation théorique de la frontière entre les espèces 1 et 2 du manganèse. Vérifier que la pente du graphe est en accord avec l'équation théorique.

III.3) En utilisant le graphique, déterminer :

- a) la constante d'acidité de l'acide éthanoïque CH_3COOH ;
- b) le produit de solubilité de Mn(OH)_2 ;

- c) le potentiel redox standard du couple $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})/\text{Mn}(\text{s})$;
d) le potentiel redox standard du couple $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq})$.

Partie B. Dosage

On souhaite doser l'éthanol contenu dans un flacon de biocarburant. Le protocole à suivre est le suivant.

1^{ère} étape : Extraction de l'éthanol du mélange initial

Placer un volume de 25 mL de biocarburant dans une ampoule à décanter, introduire 20 mL d'eau distillée, agiter et laisser décanter. Récupérer la phase aqueuse. Renouveler cette opération 2 fois. Mélanger les 3 phases aqueuses obtenues dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée ; on obtient ainsi la solution S_1 de concentration molaire C_1 en éthanol. Cette solution contient a priori tout l'éthanol provenant du biocarburant.

2^{ème} étape : Préparation de la solution à titrer

La solution S_1 étant trop concentrée, il est nécessaire de réaliser une dilution. On veut obtenir 50 mL de solution S_2 de concentration $C_2 = C_1/10$.

3^{ème} étape : Oxydation de l'éthanol

Dans un erlenmeyer, introduire : précisément $V_3 = 100$ mL de solution de permanganate de potassium de concentration $C_3 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, un volume $V_2 = 2,00$ mL de S_2 prélevé à la pipette jaugée, environ 2 mL d'acide sulfurique concentré manipulé avec précaution. Boucher l'erlenmeyer puis le fixer dans un cristallisoir rempli d'eau chaude et laisser pendant 20 à 30 minutes.

4^{ème} étape : Dosage de l'excès d'ions MnO_4^- dans la solution

Doser le contenu de l'erlenmeyer par une solution contenant des ions Fe^{2+} de concentration $C_4 = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Noter le volume V_E versé à l'équivalence. Le titrage doit être réalisé suffisamment lentement sur la fin pour dissoudre le précipité brun de MnO_2 qui se forme pendant la réaction.

III.4) Décrire un protocole pour l'étape de dilution en précisant la verrerie et le matériel utilisé.

III.5) Écrire l'équation de la réaction qui a lieu entre l'éthanol et MnO_4^- en milieu acide, sachant les ions permanganate sont réduit en ions manganèse (II).

III.6) Écrire l'équation de la réaction de dosage entre Fe^{2+} et MnO_4^- en milieu acide. Le couple du fer mis en jeu est $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

III.7) Pour quelle raison ne dose-t-on pas directement l'éthanol par MnO_4^- ?

III.8) Sachant que $V_E = 10,4$ mL, calculer la quantité d'éthanol n_2 contenue dans la solution S_2 . En déduire la concentration C_1 en éthanol de la solution S_1 .

III.9) En déduire la teneur volumique en éthanol dans le biocarburant.

PROBLÈME I

Rayonnement synchrotron

Partie A. Accélération des électrons

I.1) En l'absence de perte par rayonnement, l'énergie mécanique de l'électron se conserve. Initialement, elle vaut $\mathcal{E}_m = -eV(0)$ et à la sortie elle vaut $\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_c - eV(d)$. Par conservation, on obtient $\mathcal{E}_c = e(V(d) - V(0)) = eU$.

I.2) On lit dans le document que $\mathcal{E}_c = 100 \text{ MeV}$ donc $U = \mathcal{E}_c/e = 100 \text{ MV}$. Le LINAC mesure 16 m de long donc le champ électrique qui y règne vaut $E_0 = \frac{U}{d} = 6,25 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$.

Cette valeur est supérieure à $3,6 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$, l'air deviendrait conducteur. Il est alors nécessaire de faire le vide à l'intérieur de l'accélérateur.

I.3) La force électrique a pour norme $F_e = eE_0 = 1,0 \times 10^{-12} \text{ N}$ tandis que poids de l'électron vaut $P = m_e g = 8,9 \times 10^{-30} \text{ N}$: il est clairement négligeable.

I.4) Dans le cadre de la mécanique classique, $\mathcal{E}_c = \frac{1}{2} m_e v^2$ donc $v = \sqrt{\frac{2\mathcal{E}_c}{m_e}} = 5,9 \times 10^9 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Cette valeur étant supérieure à la vitesse de la lumière dans le vide, le modèle de la physique classique n'est pas valide.

Partie B. Anneau de stockage

I.5) Si on néglige le rayonnement de l'électron et son poids, il ne subit que la force de Lorentz magnétique $\vec{F}_m = -e\vec{v} \wedge \vec{B}_0$. Cette dernière est perpendiculaire au vecteur vitesse donc sa puissance est nulle.

D'après le théorème de la puissance cinétique (TPC), $\frac{d\mathcal{E}_c}{dt} = \mathcal{P}(\vec{F}_m) = 0$ donc l'énergie cinétique est constante.

I.6) La force magnétique \vec{F}_m est dans le plan (xOy) , la vitesse initiale également : tout le mouvement se fait dans ce plan. De plus \vec{F}_m est perpendiculaire au vecteur tangent donc est dirigée selon le vecteur normal vers le centre de courbure de la trajectoire. Sa norme est $\|\vec{F}_m\| = evB_0$ donc $\vec{F}_m = evB_0\vec{n}$.

Dans la base de Frenet (\vec{e}_t, \vec{e}_n) , $\vec{a} = \frac{dv}{dt}\vec{e}_t + \frac{v^2}{R}\vec{e}_n$. En projetant le PFD $\vec{F}_m = m\vec{a}$ sur \vec{e}_t , on obtient $v = \text{cste} = v_0$ (conformément à la conservation de l'énergie cinétique) et sur \vec{e}_n on obtient $m\frac{v_0^2}{R} = ev_0B_0$ soit $R = \frac{mv_0}{eB_0}$. Le rayon de courbure est une constante donc la trajectoire est un cercle, de rayon $R_0 = \frac{v_0}{\omega}$.

I.7) L'accélération s'écrit $a = \frac{v_0^2}{R_0}$ donc la puissance rayonnée a pour expression $\mathcal{P} = \frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \frac{v_0^4}{R_0^2}$ et est constante.

La durée d'un tour est $T = \frac{2\pi R_0}{v_0}$ donc l'énergie rayonnée est $E_{\text{ray}} = \mathcal{P} \times T = \frac{e^2}{3\epsilon_0 c^3} \frac{v_0^3}{R_0}$.

I.8) $\gamma = 1 + \frac{\mathcal{E}_c}{m_e c^2} = 5,38 \times 10^3$. $v_0 = c\sqrt{1 - 1/\gamma^2} = 0,999\,999\,983\,c = 299\,792\,453 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

I.9) On calcule $E_{\text{ray}} = 1,4 \times 10^{-14} \text{ J} = 88 \text{ keV}$.

Pour que le faisceau perde 10% de son énergie, soit 275 MeV, il faut que les électrons fassent $275 \text{ MeV}/88 \text{ keV} = 3,1 \times 10^3$ tours.

Un tour est parcouru en une durée $T = 1,2 \times 10^{-6} \text{ s}$, la durée au bout de laquelle le faisceau a perdu 10% de son énergie est $\tau_{10\%} = 3,7 \text{ ms}$. Ce temps est faible, il faut contrôler le faisceau en injectant un peu d'énergie à chaque tour.

PROBLÈME II

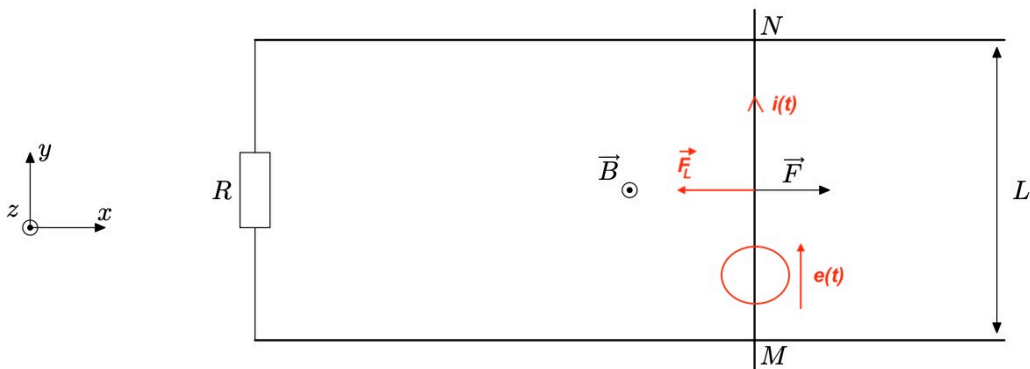
Génératrice linéaire

II.1) Sous l'effet de la force \vec{F} , la vitesse de la tige va augmenter, provoquant l'apparition d'un phénomène d'induction. Or, d'après la loi de modération de Lenz, les effets mécaniques de l'induction vont s'opposer à la cause de phénomène. Il va donc apparaître une force tendant à s'opposer au mouvement. On peut donc prévoir que la vitesse va atteindre une valeur limite.

II.2) La force élémentaire de Laplace est : $d\vec{F}_L = i(t)d\vec{\ell} \wedge \vec{B}$. La résultante exercée sur la tige est ici :

$$\vec{F}_L = i(t)\overrightarrow{MN} \wedge \vec{B} = i(t)LB\vec{e}_x.$$

II.3) La force étant résistive, elle est orientée selon $-\vec{e}_x$ donc $i < 0$.



II.4) D'après la loi de Faraday, $e = -\frac{d\Phi}{dt}$. Compte tenu de l'orientation choisie, le flux s'exprime par $\Phi = BLx$ donc on trouve $e(t) = -BLv(t)$.

II.5) En appliquant la loi des mailles, on obtient l'équation électrique (EE) : $e(t) = Ri(t)$.

II.6) Le poids et la réaction des supports sont perpendiculaires au mouvement. On néglige les frottements. En appliquant le théorème du centre d'inertie en projection sur \vec{e}_x , on obtient l'équation mécanique (EM) : $m\dot{v}(t) = F + i(t)LB$.

II.7) On élimine $i(t)$ entre les deux équations, puis on remplace $e(t)$ par son expression. Il vient alors :

$$m\dot{v}(t) = F + LB\frac{e(t)}{R} = F - \frac{L^2B^2}{R}v(t) \implies \dot{v}(t) + \frac{L^2B^2}{mR}v(t) = \frac{F}{m}.$$

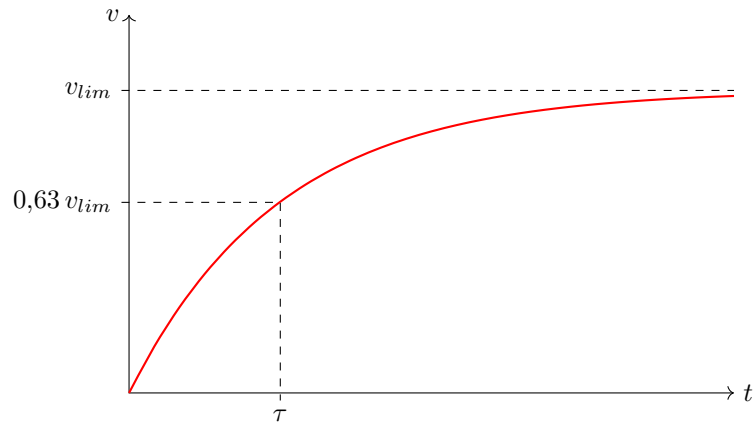
Cette équation est de la forme $\dot{v} + \frac{v}{\tau} = \text{cste}$ avec $\tau = \frac{mR}{B^2L^2}$ le temps caractéristique.

II.8) La solution générale de l'équation différentielle est $v(t) = A + \frac{F\tau}{m}e^{-t/\tau}$. La condition initiale est telle que $v(t=0) = 0$ d'où $A = -\frac{F\tau}{m}$. Pour conclure :

$$v(t) = \frac{FR}{L^2B^2} \left(1 - e^{-t/\tau}\right).$$

On retrouve bien que la vitesse atteint une vitesse limite : $v_{lim} = \frac{FR}{L^2B^2}$ (voir graphe page suivante).

II.9) La puissance de la force de Laplace est donnée par : $\mathcal{P}_L = \vec{F}_L \cdot \vec{v} = i(t)LBv(t)$ soit $\mathcal{P}_L = -\frac{B^2L^2}{R}v^2$.



II.10) La puissance dissipée par effet Joule vaut $\mathcal{P}_J = Ri^2 = \frac{e^2}{R}$ soit $\mathcal{P}_J = \frac{B^2 L^2}{R} v^2 = -\mathcal{P}_L$.

On a donc $\mathcal{P}_L + \mathcal{P}_J = 0$ ce qui signifie qu'on a conversion d'énergie mécanique en énergie électrique (dégradée finalement en énergie calorifique).

II.11) La puissance fournie par l'opérateur vaut $\mathcal{P}_{op} = F \cdot v(t)$.

II.12) En appliquant le théorème de la puissance cinétique (ou en multipliant (EM) par $v(t)$) on a :

$$\mathcal{P}_c = \frac{d\mathcal{E}_c}{dt} = \mathcal{P}_{op} + \mathcal{P}_L = \mathcal{P}_{op} - \mathcal{P}_J \iff \mathcal{P}_{op} = \mathcal{P}_c + \mathcal{P}_J$$

L'opérateur doit fournir la puissance nécessaire à mettre le système en mouvement (puissance cinétique) et la puissance dissipée par effet Joule (consommée dans le circuit électrique).

PROBLÈME III

Dosage de l'éthanol par manganimétrie

III.1) Les espèces apparaissent de haut en bas avec des nombres d'oxydation décroissants. Les frontières sont verticales pour des espèces de même nombre d'oxydation. On a ainsi le diagramme d'état :

n.o.	espèces	domaine
VII	MnO_4^-	1
IV	MnO_2	2
II	Mn^{2+} ; $\text{Mn}(\text{OH})_2$	3-4
0	Mn	5

De plus les précipités hydroxydes existent lorsque la concentration en ions hydroxyde est suffisamment grande, donc à grand pH. On associe donc Mn^{2+} au domaine 3 et $\text{Mn}(\text{OH})_2$ au domaine 4.

III.2) La demi-équation du couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ s'écrit : $\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$ donc la formule de Nernst donne :

$$E = e_0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) + \frac{RT}{3\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a(\text{MnO}_4^-)a(\text{H}^+)^4}{a(\text{MnO}_2)a(\text{H}_2\text{O})^2} \right) = e_0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) + \frac{e_0}{3} \log(a(\text{MnO}_4^-)a(\text{H}^+)^4)$$

en ayant posé $e_0 = \frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} = 0,06 \text{ V}$ pour $T = 298 \text{ K}$.

$a(\text{MnO}_4^-) = C/c^\circ$ sur la frontière donc l'équation de la frontière est $E = e_0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) - \frac{e_0}{3}(\text{pC} + 4\text{pH})$ où $\text{pC} = -\log(C/c^\circ) = 2$.

La pente est de $-\frac{4}{3}e_0 = -0,08 \text{ V}$ par unité de pH.

On le vérifie en prenant les deux points extrêmes de la courbe : $A(0; 1,66 \text{ V})$ et $B(14; 0,56 \text{ V})$. La pente vaut $\frac{0,56 - 1,66}{14} = -0,079 \text{ V}$, en accord avec la valeur théorique.

III.3)

a) Sur la frontière, l'acide et la base du couple de l'acide éthanoïque sont en concentrations égales donc le pH est égal au $\text{p}K_A$ du couple d'après la formule d'Henderson.

On lit $\text{p}K_A = 4,8$.

b) Dans le domaine d'existence du précipité, l'équilibre $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s}) = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{HO}^-(\text{aq})$ est réalisé donc $K_s = [\text{Mn}^{2+}]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}}^2 / (c^\circ)^3 = \frac{[\text{Mn}^{2+}]_{\text{eq}} \times K_e^2 c^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}$.

À la frontière avec le domaine de Mn^{2+} , $[\text{Mn}^{2+}] = C$ et on lit $\text{pH}_f = 8,65$. Donc $\text{p}K_s = \text{pC} + 2\text{p}K_e - 2\text{pH}_f = 13,7$.

c) La demi-équation du couple $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})/\text{Mn}(\text{s})$ s'écrit : $\text{Mn} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$ donc la formule de Nernst donne :

$$E = E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a(\text{Mn}^{2+})}{a(\text{Mn})} \right) = E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) + \frac{e_0}{2} \log([\text{Mn}^{2+}]/c^\circ)$$

À la frontière entre les espèces, Mn commence à apparaître et $[\text{Mn}^{2+}] = C$ donc $E = E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) - \frac{e_0}{2}\text{pC}$.

On lit $E = -1,244 \text{ V}$ donc $E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = E + \frac{e_0}{2}\text{pC} = -1,303 \text{ V}$.

d) La demi-équation du couple $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq})$ s'écrit : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ donc

$$E = E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) + \frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a(\text{CH}_3\text{COOH})a(\text{H}^+)^4}{a(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})a(\text{H}_2\text{O})} \right) = E^\circ + \frac{e_0}{4} \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]a(\text{H}^+)^4}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]} \right)$$

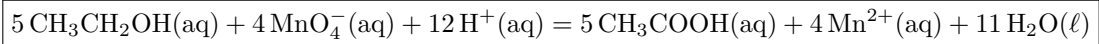
Sur la frontière les concentrations des espèces dissoutes sont égales donc son équation est $E = E^\circ - e_0 \times \text{pH}$.

À $\text{pH} = 0$, $E = E^\circ$. On lit $E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,04 \text{ V}$.

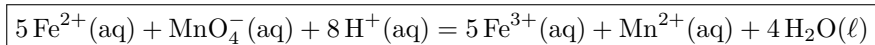
III.4) On prélève un volume 5 mL de solution S_1 à la pipette jaugée, que l'on introduit dans une fiole jaugée de 50 mL. On complète au trait de jauge avec de l'eau distillée.

III.5) En milieu acide, l'éthanol est oxydé en acide éthanoïque selon la demi-équation : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$.

Les ions permanganate sont réduits en ions manganèse (II) selon la demi-équation : $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$. En combinant 5 fois la première demi-équation et 4 fois le deuxième on obtient l'équation suivante correspondant à un transfert de 20 électrons :



III.6) La demi-équation d'oxydation du fer est : $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$. On la multiplie par 5 et l'ajoute membre à membre avec la demi-équation de réduction des ions permanganate donnée à la question précédente. On obtient :



III.7) On ne dose pas directement l'éthanol par MnO_4^- probablement pour des raisons cinétiques. En effet le texte indique qu'il est nécessaire de chauffer pour effectuer cette réaction, en plaçant « l'erenmeyer dans un cristallisoir rempli d'eau chaude pendant 20 à 30 minutes ». Or lors d'un titrage, il faut que la réaction soit rapide.

III.8) La quantité totale d'ions permanganate introduits est $n = C_3V_3$.

La quantité d'ions permanganate qui a réagi avec l'éthanol est $n_1 = \frac{4}{5}n(\text{éthanol}) = \frac{4}{5}C_2V_2$.

La quantité d'ions permanganate titrée est obtenue en écrivant la relation à l'équivalence de la réaction avec les ions fer (II) : $n_2 = \frac{C_4V_E}{5}$.

$n = n_1 + n_2$ donc on déduit $C_2 = \frac{5C_3V_3 - C_4V_E}{4V_2} = 0,365 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ donc $C_1 = 10 C_2 = 3,65 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

III.9) Dans la fiole jaugée fabriquée à la première étape, il y avait donc une quantité d'éthanol $n = C_1V_1 = 0,365 \text{ mol}$, qui a une masse $m = nM = 16,8 \text{ g}$ ce qui représente un volume $V = \frac{m}{\rho} = 21,3 \text{ mL}$.

La teneur en éthanol du biocarburant vaut donc $\frac{21,3}{25} = 0,85$ soit 85% . Il s'agit de superéthanol E85.