



Epreuve de Physique B - Thermodynamique

Durée 2 h

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

L'usage de calculatrices est interdit.

Document réponse à rendre obligatoirement en fin d'épreuve même si ce dernier n'a pas été complété.

AVERTISSEMENT

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**. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à encadrer les résultats de leurs calculs.

CONSIGNES :

- Composer lisiblement sur les copies avec un stylo à bille à encre foncée : bleue ou noire.
- L'usage de stylo à friction, stylo plume, stylo feutre, liquide de correction et dérouleur de ruban correcteur est strictement interdit. Les surveillants et surveillantes se réservent le droit de les confisquer.
- Remplir sur chaque copie en MAJUSCULES toutes vos informations d'identification : nom, prénom, numéro inscription, date de naissance, le libellé du concours, le libellé de l'épreuve et la session.
- Une feuille, dont l'entête n'a pas été intégralement renseigné, ne sera pas prise en compte.
- Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance. La présence d'une information d'identification en dehors du cartouche donnera lieu à un point de pénalité et la page concernée pourra être soustraite de la correction.

Le procédé MESMA

Document 1

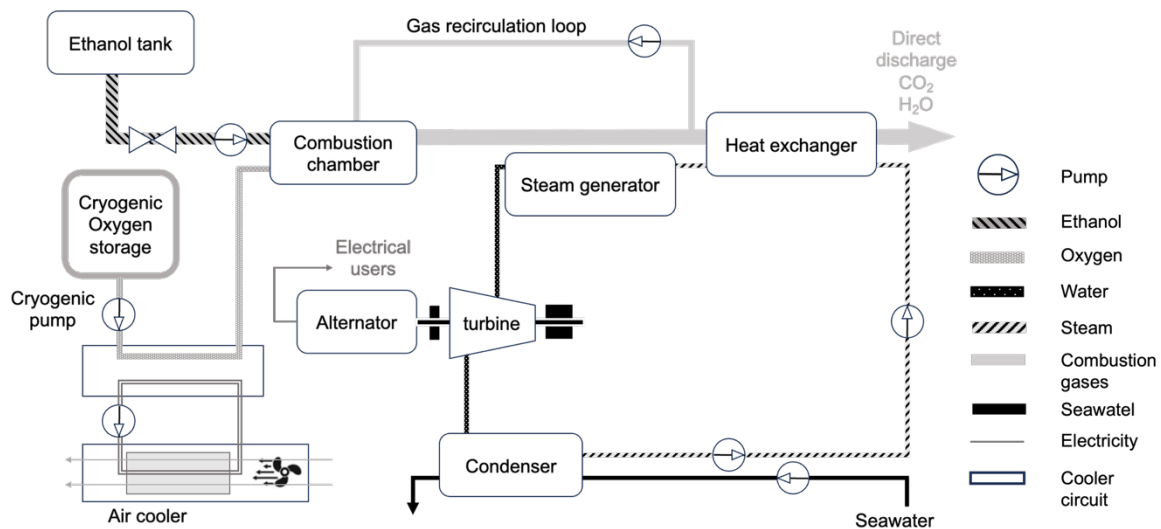
Depuis quelques années maintenant, les sous-marins à propulsion AIP, également appelés sous-marins anaérobies, ont commencé à apparaître sur les listes de navires de différentes marines, comprenant par anaérobie tout ce qui peut vivre ou fonctionner sans la présence d'oxygène atmosphérique. Bien que la référence pour ce type de technologie soit les navires à propulsion nucléaire, ce n'est pas une solution intéressante sauf pour les grandes marines, pour des raisons politiques et sociales, de coût ou de complexité technique. C'est principalement pour cette raison que d'autres solutions ont été recherchées pour réaliser un système indépendant de l'air, et bien qu'au sens strict du terme, dans un sous-marin nucléaire, sa centrale fonctionne sans avoir besoin d'oxygène de l'air.

[...] Ces dernières années, ils ont connu un développement spectaculaire. Leur capacité actuelle et leurs perspectives d'avenir en font un complément fondamental à la propulsion conventionnelle.

Source : <https://www.agasm.fr/>

Document 2

En France, la Direction des Constructions Navales Internationale (DCNI) a développé le système AIP "MESMA" (Module d'Energie Sous-Marin Autonome) sur base d'une turbine à vapeur qui brûle fondamentalement de l'éthanol et de l'oxygène liquide afin de créer la vapeur requise pour entraîner un turbo-alternateur. DCNI offre l'option MESMA pour ses sous-marins types Agosta 90B et Scorpene. L'entreprise annonce que son option AIP augmente l'autonomie en plongée "d'un facteur de 3 à 5."



Source : <http://zone.sousmarins.free.fr/Sous-marins%20anaerobies.htm>



Sous marin Agosta-90 B utilisé par la marine Pakistanaise.

Source : <https://www.stm.com.tr/en/our-solutions/naval-engineering/pakistan-navy-agosta-90b-class-submarine-modernization-project>

Document 3

L'AIP appelé MESMA consiste en un module qu'on appelle, dans toute la suite, circuit secondaire. Il est composé d'une turbine à vapeur conventionnelle, où l'énergie thermique est convertie en énergie électrique à l'aide d'un cycle de Rankine conventionnel, qui comprend un générateur de vapeur, des turbo-alternateurs et un condenseur.

Le fluide caloporteur est l'eau.

L'eau entre dans la pompe sous forme de liquide saturé (état 1), puis est comprimée de façon isentropique (adiabatique réversible) à la pression qui règne dans le générateur de vapeur. En entrant dans ce dernier, l'eau se trouve sous forme de liquide comprimé à la pression P_2 (état 2). Elle en ressort sous forme de vapeur sèche (état 3) à la même pression P_2 puis pénètre dans la turbine où elle se détend de façon adiabatique et réversible en entraînant l'arbre de l'alternateur, qui permettra la production d'électricité pour faire fonctionner le sous-marin.

A la sortie de la turbine (état 4), l'eau est sous forme de mélange liquide-vapeur. Celui-ci est alors liquéfié à pression constante dans le condenseur et en sort dans l'état 1.

Les données utiles à la résolution sont disponibles à la fin de chaque partie.

Partie 1 : Description thermodynamique du cycle

Dans une première approche simplifiée, on considère le moteur ditherme de Carnot fonctionnant de manière réversible entre deux thermostats de températures T_{ch} et $T_{fr} < T_{ch}$.

- Q1.** Définir le système étudié dans le circuit secondaire puis identifier Q_c et Q_f dans le circuit et donner leurs signes. Représenter les différents échanges d'énergie sous la forme d'un schéma.
- Q2.** Donner, en la redémontrant, l'expression du rendement de Carnot associé à ce cycle.
- Q3.** Donner la valeur numérique approchée de ce rendement en prenant 500°C et 100°C , les deux températures extrêmes de l'eau dans le circuit secondaire.
- Q4.** Établir l'expression du rendement réel de l'installation en fonction de Q_c , des températures T_{ch} et T_{fr} et de $S_{créée}$, l'entropie créée.

Étude détaillée du circuit secondaire

On suppose que dans l'ensemble du circuit secondaire, l'écoulement est permanent.

- Q5.** Rappeler l'expression du « premier principe industriel » en écoulement stationnaire en définissant rigoureusement le système étudié et en explicitant chaque terme. Que devient cette expression dans le circuit en négligeant l'effet de la pesanteur et la variation d'énergie cinétique ?

Certaines données thermodynamiques sont fournies dans le tableau ci-dessous.

État	1	2	3	4
Pression (bar)	1	50	P_3	P_4
Température ($^\circ\text{C}$)	100	T_2	500	T_4
Enthalpie massique ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	440	h_2	h_3	2550
Entropie massique ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	s_1	s_2	s_3	s_4

- Q6.** Déterminer la température T_2 de l'eau dans l'état 2.
- Q7.** Déterminer, en les justifiant, les pressions P_3 et P_4 ainsi que la température T_4 puis tracer l'allure du cycle dans un diagramme de Clapeyron (P, v).
- Q8.** On donne dans le document réponse 1 le diagramme (T, s) de l'eau. Déterminer l'équation générale d'une isobare pour un gaz parfait dans ce type de diagramme puis discuter de l'allure des isenthalpes à entropie élevée.
- Q9.** Placer, en le justifiant, les différents points 1 à 4 représentant les états correspondants ainsi que le cycle décrit par le fluide.

On rappelle que le document réponse 1 doit être joint à la copie.

- Q10.** Identifier l'état dans lequel se trouve le fluide aux points 2 et 3 et déterminer graphiquement les valeurs encore manquantes dans le tableau figurant sur le document réponse.
- Q11.** Exprimer l'entropie massique $s(T)$ en fonction du titre en vapeur x et des entropies massiques $s_v(T)$ et $s_l(T)$.
En déduire le titre massique en vapeur à la sortie de la turbine.
Faire l'application numérique.

Comparer avec la lecture graphique directe.

- Q12.** Exprimer puis calculer le transfert thermique massique reçu par le fluide dans le générateur de vapeur puis déterminer de même le transfert thermique massique reçu dans le condenseur.
Commenter les signes obtenus.

- Q13.** En déduire le travail massique reçu par le fluide au cours du cycle.

Déterminer le travail massique reçu dans la turbine. Pourquoi est-il différent du travail massique total reçu par le fluide au cours du cycle ?

- Q14.** Dans quel état se trouve le fluide à la fin de la détente dans la turbine ? Pourquoi est-ce un inconvénient pour les parties mobiles de la machine ?

- Q15.** Définir puis calculer le rendement thermodynamique du cycle. On arrondira le résultat au dixième.
Le comparer au rendement de Carnot calculé à la question 3.

- Q16.** Le sous-marin développe, pour la propulsion, une puissance motrice $P_{méca} = 200$ kW.

Le rendement de l'alternateur est de l'ordre de 95 %.

En supposant que 80% de l'énergie électrique produite par le système MESMA est utilisée pour propulser le sous-marin, déterminer une valeur approchée du débit massique de l'eau dans le circuit secondaire.

Données :

- | | |
|--|----------------------------------|
| - $s_l(T_1) = 1,3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ | - $\frac{373}{773} \approx 0,48$ |
| - $s_v(T_1) = 7,3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ | - $\frac{5,8}{6,3} \approx 0,92$ |

Partie 2 : Utilisation de l'oxygène liquide

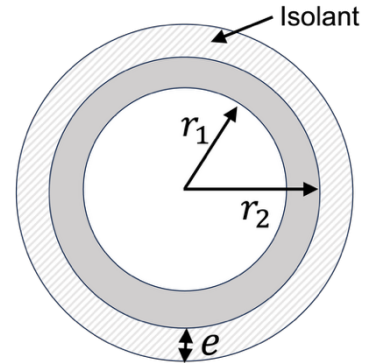
L'oxygène est stocké sous pression cryogénique (-185°C) à partir de là, il est pompé dans un vaporisateur pour le convertir en gaz. Il est donc indispensable de pouvoir acheminer cet oxygène liquide en contrôlant le débit d'acheminement et qu'il n'y ait pas de déperdition de chaleur dans la conduite avant sa vaporisation.

Isolation de la conduite

Afin de ne pas avoir de déperdition de chaleur dans la conduite lors du transport de l'oxygène liquide, il faut que la conduite soit très bien isolée.

On considère une conduite cylindrique en matériau spécifique de rayon interne r_1 , de rayon externe r_2 et de longueur L . On note λ_a la conductivité thermique du matériau. Elle canalise le dioxygène liquide à la température $\theta_i = -185^{\circ}\text{C}$. L'air extérieur est à la température $\theta_e = 20^{\circ}\text{C}$.

On isole cette canalisation à l'aide d'un isolant d'épaisseur e , de forme cylindrique et de conductivité thermique λ_i .



On supposera dans cette partie que la conduction thermique ne s'effectue que suivant la direction radiale et on négligera les effets de bord. On négligera de plus les transferts thermiques par convection à l'intérieur de la conduite et on se placera en régime stationnaire. On note Φ le flux thermique qui traverse le cylindre.

Q17. On donne l'expression de la résistance thermique de la conduite en matériau spécifique :

$$R_{th1} = \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2\pi\lambda_a L}$$

Vérifier l'homogénéité de cette expression et vérifier la pertinence de cette expression en étudiant l'influence des paramètres λ_a , L et $\frac{r_2}{r_1}$.

En déduire l'expression de la résistance thermique R_{th2} de l'isolant.

Q18. On note h_{ext} le coefficient de convection entre l'isolant et l'air extérieur. En utilisant la loi de Newton, fournie dans les données, déterminer la résistance thermique de convection.

En déduire l'expression la résistance thermique totale équivalente, notée R_{th-eq} , de la conduite ainsi isolée.

Q19. Exprimer alors littéralement le flux thermique en utilisant les données fournies.

Q20. Étudier les variations de R_{th-eq} en fonction de e . On distinguera les deux cas $\alpha < 1$ et $\alpha > 1$ où :

$$\alpha = \frac{h_{ext} r_2}{\lambda_i}$$

Q21. Discuter de l'utilité de l'isolant suivant les valeurs de α .

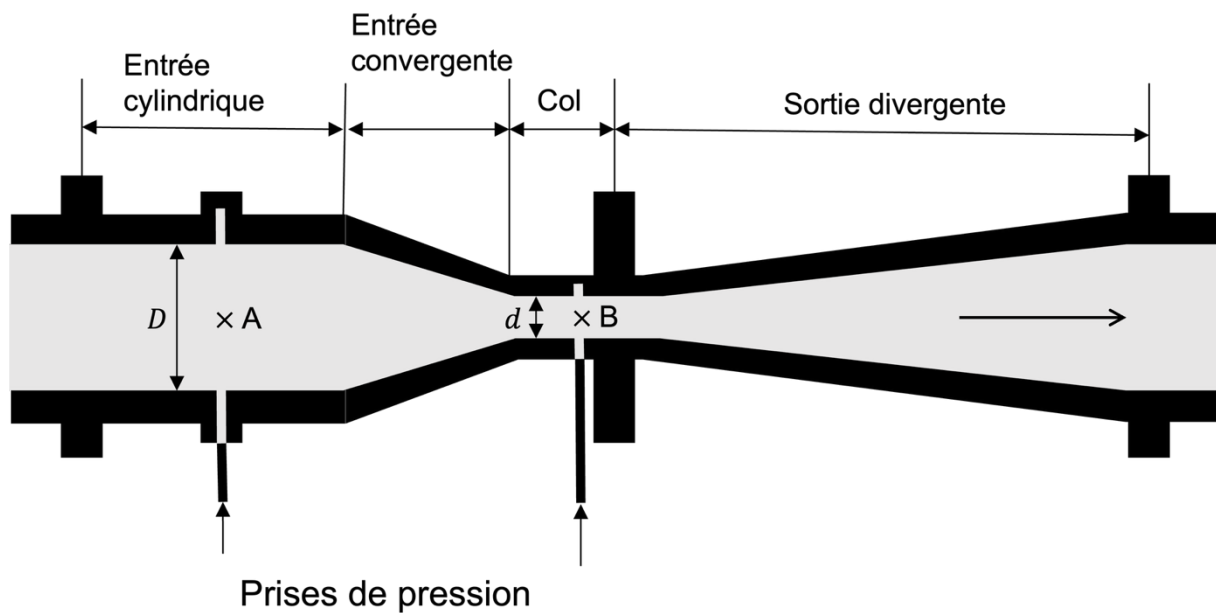
Q22. Quels peuvent être les autres effets à surveiller de la circulation de l'oxygène liquide dans la conduite ?

Mesure du débit dans la conduite d'oxygène liquide

Afin de mesurer le débit, on utilise un débitmètre horizontal à pression différentielle de type Venturi.

L'oxygène liquide est ici considéré comme un fluide parfait, incompressible et on va supposer l'écoulement stationnaire.

Les débitmètres utilisés utilisent une membrane sensible à la pression différentielle. On appelle u la vitesse du fluide dans la conduite de section S (de diamètre D). Le fluide passe ensuite dans un rétrécissement de section s (de diamètre d).



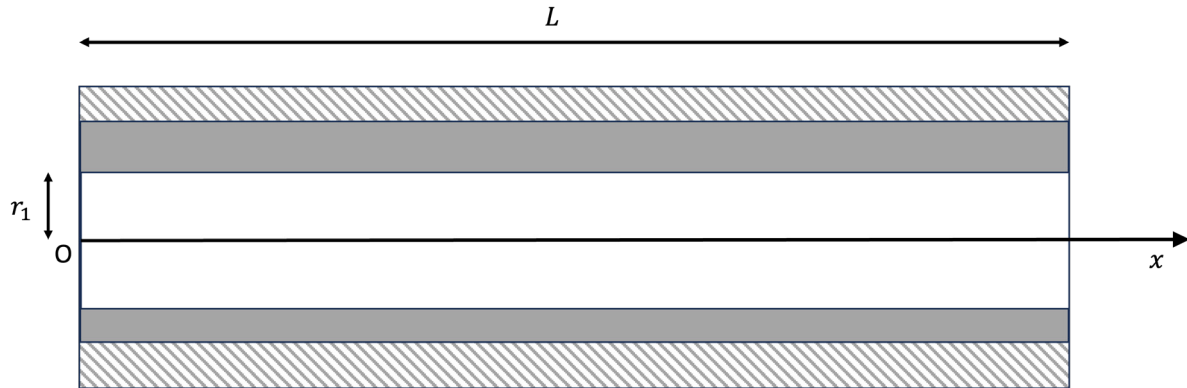
- Q23.** Donner l'expression, en la justifiant, de la vitesse v dans le rétrécissement en fonction de u , s et S .
- Q24.** Énoncer la relation de Bernoulli après avoir rappelé ses conditions d'application.
- Q25.** Déterminer l'expression de u en fonction de s, S, P_A, P_B et de la masse volumique du dioxygène ρ_d .
- Q26.** En déduire l'expression du débit massique D_m dans la conduite. Montrer que sa valeur est proche de $1 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$, valeur qu'on conservera pour la suite.
- Q27.** Si le fluide n'est plus considéré comme parfait, quelles pertes de charge ce dispositif peut-il entraîner ?

Évolution de la température le long de la conduite

La température de l'oxygène liquide ne reste pas uniforme le long de la conduite. On va, pour simplifier, considérer que la conduite est de section constante de rayon r_1 et de longueur L et que l'écoulement s'effectue le long d'un axe (Ox) avec un débit massique du fluide toujours égal à D_m , calculé à la question Q26, de telle sorte qu'en $x = 0$, $\theta_i = -185^\circ\text{C}$.

On notera c_{dio} la capacité thermique massique du dioxygène liquide.

On considérera que la température du fluide est la même en tout point d'une même section droite.



Q28. Établir l'équation différentielle vérifiée par la température du fluide $\theta(x)$ en régime permanent.

On fera apparaître les termes D_m , R_{th-eq} , c_{dio} , L et θ_e , la température à l'extérieur de la conduite.

Q29. Identifier une longueur caractéristique δ de l'évolution de la température dans la conduite. Donner un ordre de grandeur de sa valeur.

Q30. Donner l'expression littérale de la variation de température sur la longueur L . Dans quel cas peut-on considérer cette variation de température comme négligeable ? Conclure concernant les conduites du procédé MESMA.

Données

- Loi de Newton : $P = h_{ext}S(T_{ext} - T_s)$ avec P la puissance thermique traversant la surface S , surface en contact avec l'air extérieur, T_s la température de la paroi extérieure et T_{ext} la température de l'air extérieur
- Résistance thermique de la conduite : $R_{th-eq} = 1,0 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$
- Longueur de la conduite : $L = 2 \text{ m}$
- Masse volumique du dioxygène liquide : $\rho_d = 1100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- Capacité calorifique massique du dioxygène liquide : $c_{dio} = 1,7 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Pression différentielle mesurée dans la conduite : $P_A - P_B = 0,044 \text{ bar}$
- Section de diamètre D : $S = 27 \text{ cm}^2$
- Section de diamètre d : $s = 3 \text{ cm}^2$

----- Fin du problème -----

Nom de famille :

(Suivi, s'il y a lieu, du nom d'usage)



Prénom(s) :

Numéro

Inscription :

Né(e) le :

(Le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la feuille d'émargement)

(Remplir cette partie à l'aide de la notice)

Concours / Examen :

Section/S spécialité/Série :

Epreuve :

Matière :

Session :

CONSIGNES

- Remplir soigneusement, sur CHAQUE feuille officielle, la zone d'identification en MAJUSCULES.
- Ne pas signer la composition et ne pas y apporter de signe distinctif pouvant indiquer sa provenance.
- Numéroté chaque PAGE (cadre en bas à droite de la page) et placer les feuilles dans le bon sens et dans l'ordre.
- Rédiger avec un stylo à encre foncée (bleue ou noire) et ne pas utiliser de stylo plume à encre claire.
- N'effectuer aucun collage ou découpage de sujets ou de feuille officielle. Ne joindre aucun brouillon.

054

EPREUVE DE PHYSIQUE B - Thermodynamique

Document réponse à rendre en fin d'épreuve avec la copie.

Remplir en MAJUSCULES le cartouche avec toutes vos informations d'identification : nom, prénom, numéro inscription, date de naissance, le libellé du concours, le libellé de l'épreuve et la session.

Tournez la page S.V.P

B

... / ...

NE RIEN ECRIRE DANS CE CADRE

Diagramme (T,s) de l'eau

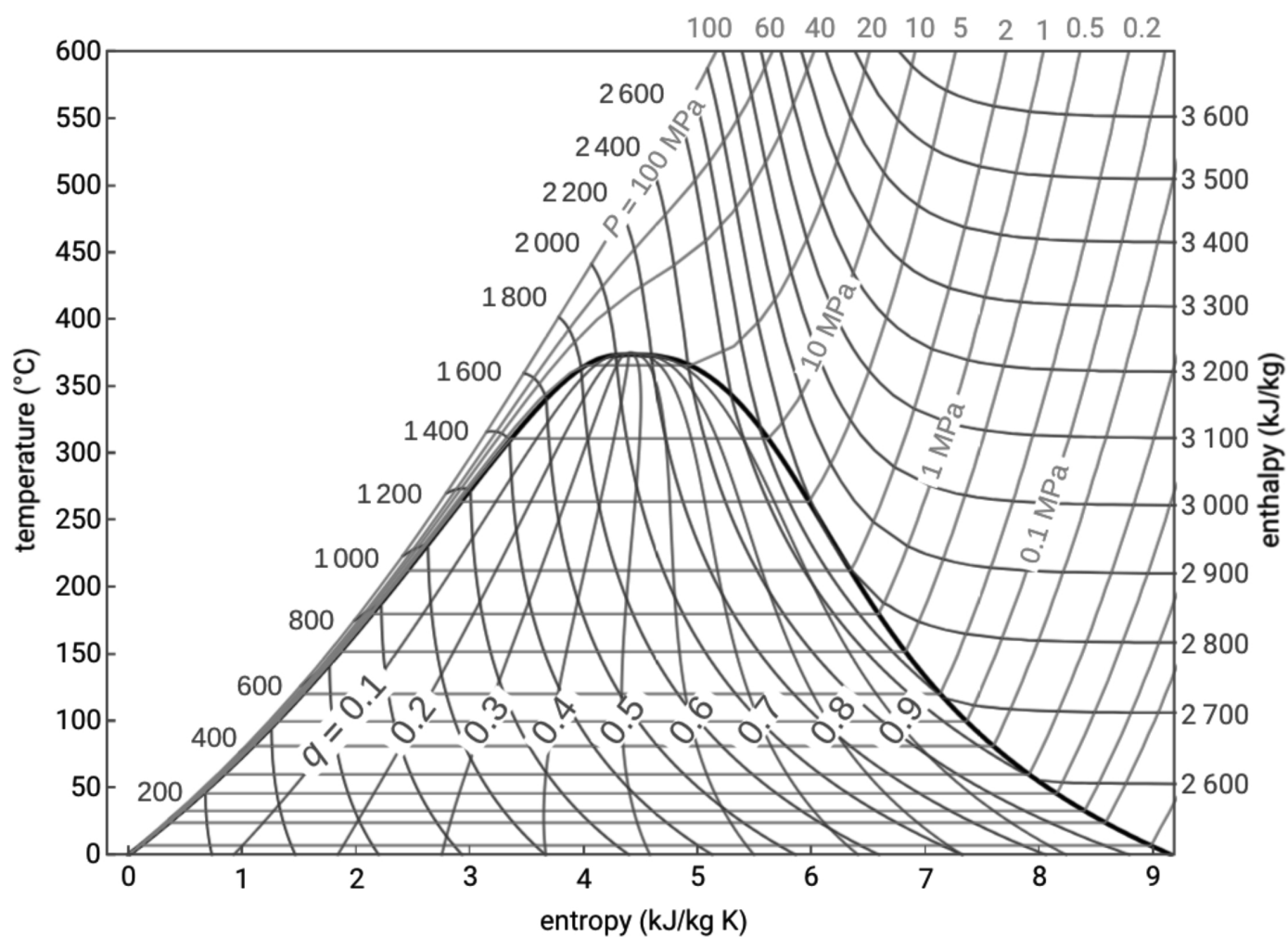
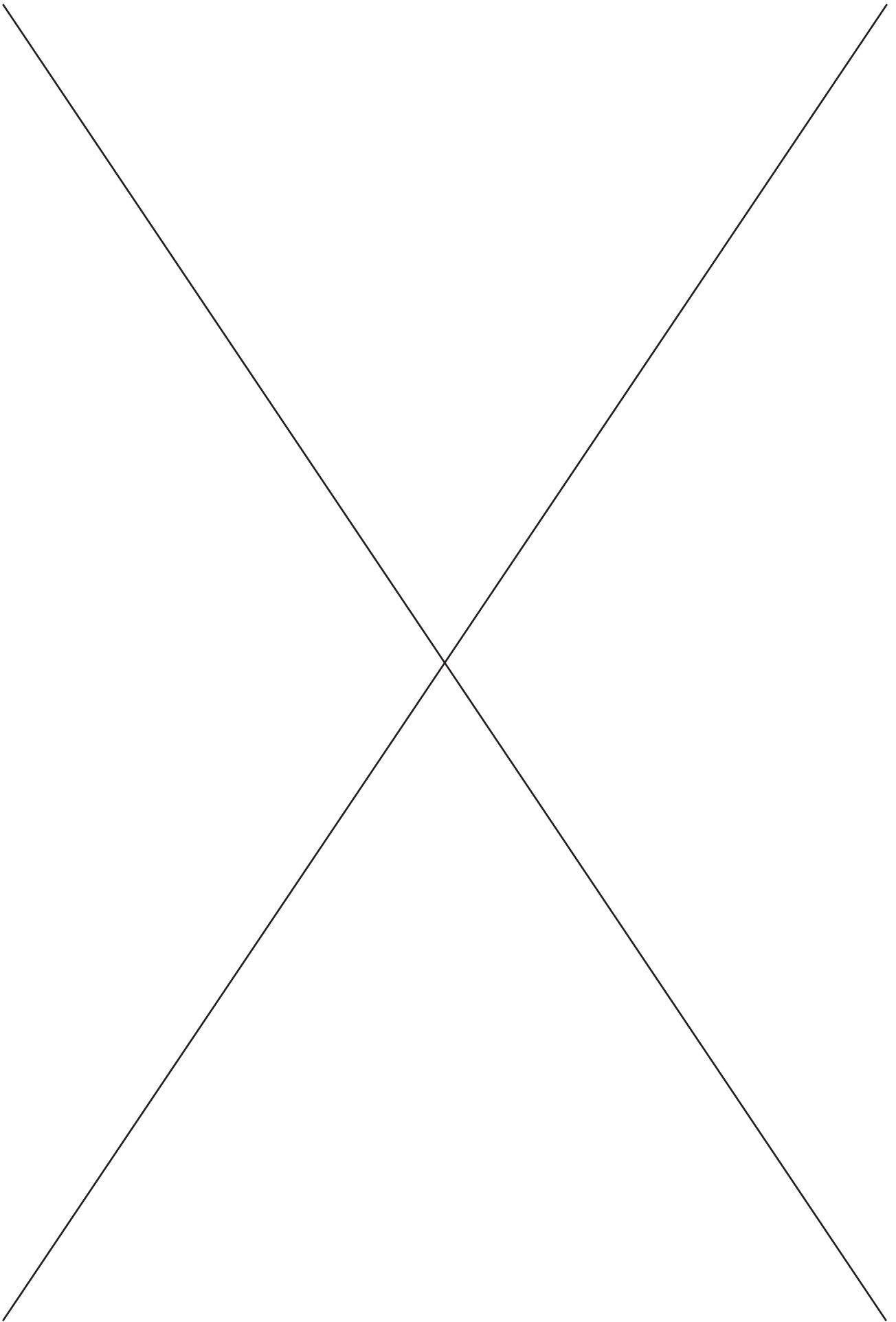


Tableau de données thermodynamiques

	1	2	3	4
Enthalpie massique (kJ.kg ⁻¹)	440			2550
Entropie massique (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)				
état	Liquide saturé			Mélange liquide vapeur





Epreuve de Physique B - Chimie

Durée 2 h

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

L'usage de calculatrices est interdit.

AVERTISSEMENT

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**. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à encadrer les résultats de leurs calculs.

CONSIGNES :

- Composer lisiblement sur les copies avec un stylo à bille à encre foncée : bleue ou noire.
- L'usage de stylo à friction, stylo plume, stylo feutre, liquide de correction et dérouleur de ruban correcteur est strictement interdit. Les surveillants et surveillantes se réservent le droit de les confisquer.
- Remplir sur chaque copie en MAJUSCULES toutes vos informations d'identification : nom, prénom, numéro inscription, date de naissance, le libellé du concours, le libellé de l'épreuve et la session.
- Une feuille, dont l'entête n'a pas été intégralement renseigné, ne sera pas prise en compte.
- Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance. La présence d'une information d'identification en dehors du cartouche donnera lieu à un point de pénalité et la page concernée pourra être soustraite de la correction.

Tournez la page S.V.P.

CHIMIE

Ce sujet est composé de trois parties indépendantes, pour un total de 28 questions. L'ensemble des données utiles à la résolution de ce sujet sont en fin de sujet.

Les cellules solaires à pigments photosensibles, également appelées cellules à colorants, sont des systèmes photoélectrochimiques qui produisent de l'électricité par exposition à la lumière et en particulier la lumière solaire. Ces cellules sont constituées de plusieurs composants que ce sujet propose d'étudier :

- un colorant en solution qui absorbe la lumière solaire,
- un matériau conducteur qui permet le passage du courant,
- un électrolyte assurant la conductivité en solution.

Partie I - Autour du colorant

Le colorant utilisé (noté A dans le reste de cette partie) dans les cellules solaires à colorant appartient à la famille des complexes de métaux de transition, en particulier des complexes à base de ruthénium. Leur structure fait intervenir l'anion thiocyanate SCN^- dont le schéma de Lewis incomplet est représenté ci-dessous.



FIGURE 1 – Structure de Lewis incomplète de l'anion thiocyanate.

- Q1.** Donner le nombre d'électrons de valence des atomes de carbone, azote et soufre.
- Q2.** En déduire le schéma de Lewis de l'ion thiocyanate en précisant les doublets non liants et la position de la charge négative.

Le spectre d'absorption du colorant A est reporté en Figure 2.

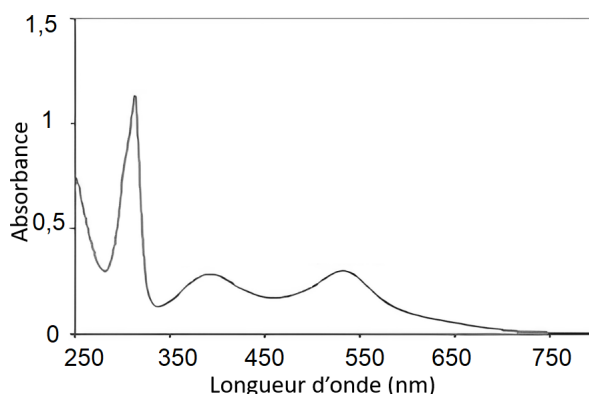


FIGURE 2 – Spectre d'absorption du colorant A, mesuré pour une concentration $c_1 = 2,7 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- Q3.** Donner, à 10 nm près, la valeur de la longueur d'onde d'absorption maximale dans la gamme visible (noté $\lambda_{\max, \text{vis}}$) de ce colorant.
- Q4.** À l'aide de son spectre d'absorption, justifier la couleur rouge du colorant.
- On rappelle qu'il existe une relation de proportionnalité entre l'absorbance notée A et la concentration en espèce notée c de la forme : $A = k \times c$.
- Q5.** À partir de la Figure 2, donner une estimation de la valeur de la constante k dans le cas du colorant A, à la longueur d'onde $\lambda_{\max, \text{vis}}$, en précisant l'unité de cette constante.

Partie II - Autour de l'oxyde conducteur

II.1 - Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane (TiO_2) est utilisé dans les cellules à colorant comme matériau permettant le passage du courant. Cet oxyde existe sous deux variétés cristallines appelées rutile et anatase notées respectivement $R_{(s)}$ et $A_{(s)}$. Chaque solide est seul dans sa phase.

La variété cristalline présente dans les cellules à colorant est l'anatase, et nous étudierons ici la conversion d'une forme à l'autre modélisée par la réaction $R_{(s)} = A_{(s)}$ notée **(R1)** et de constante thermodynamique d'équilibre K°_1 .

- Q6.** Exprimer la constante thermodynamique d'équilibre K°_1 à la température T en fonction notamment de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ_1$ et de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ_1$.
- Q7.** Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ_1$ de la réaction **(R1)**. Indiquer si cette réaction est exothermique, endothermique ou athermique.
- Q8.** Calculer l'entropie standard $\Delta_r S^\circ_1$ de la réaction **(R1)** et commenter cette valeur, en regard de la nature des phases en présence.

Avec les valeurs précédentes, on trouve par le calcul $K^\circ_1 = 0,13$ à 298 K.

- Q9.** Donner l'expression de l'activité d'un solide seul dans sa phase.

On considère un mélange de rutile et d'anatase, présents tous les deux en quantité égale à $n_0 = 1$ mol.

- Q10.** Exprimer le quotient réactionnel initial de ce mélange et indiquer le sens d'évolution de ce mélange.
- Q11.** Expliquer pourquoi le quotient réactionnel ne varie pas au cours de la réaction.
- Q12.** En déduire les quantités de matière de rutile et d'anatase présentes à l'état final. Indiquer si cet état final correspond ou non à un état d'équilibre.
- Q13.** Déterminer, en justifiant, la valeur que doit prendre la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre pour observer une coexistence des deux espèces.

- Q14.** Énoncer la relation de Van't Hoff et en déduire s'il faut augmenter ou diminuer la température à partir de 298 K pour observer une coexistence des deux espèces.
- Q15.** Déterminer si la cellule à colorant doit être élaborée à haute ou basse température.

II.2 - L'oxyde de nickel

Un autre oxyde utilisé pour conduire le courant dans une cellule à colorant est l'oxyde de nickel (NiO). Cet oxyde cristallise en maille cubique à faces centrées d'anions oxyde O^{2-} avec les cations Ni^{2+} occupant tous les sites octaédriques.

On précise qu'au sein d'un cristal ionique, la condition de contact est telle qu'on maximise les interactions attractives entre les charges de signe opposé.

- Q16.** Réaliser un schéma légendé de la maille de l'oxyde NiO, en distinguant les anions oxyde et les cations nickel.
- Q17.** Donner la population de chaque type d'ion au sein de la maille et la commenter en lien avec la stœchiométrie de l'oxyde.
- Q18.** Donner l'expression de la masse volumique du solide, en fonction des masses molaires du nickel et de l'oxygène, du paramètre de maille, noté a , et de toute autre constante pertinente, puis la calculer.
- Q19.** Établir la condition de contact entre les ions et en déduire une relation entre le paramètre de maille, noté a , et les rayons ioniques R_- et R_+ , respectivement de l'anion et du cation.
- Q20.** Déterminer la coordinence anion-cation de la structure.

Partie III - Autour de l'électrolyte

L'électrolyte est une solution aqueuse contenant des ions $I_{(aq)}^-$ et $I_{3(aq)}^-$ jouant le rôle de médiateur redox.

On donne en Figure 3 le diagramme E-pH des espèces de l'iode, pour lequel chaque espèce dissoute à une concentration égale à $C_i = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sur une frontière. Les espèces considérées dans le diagramme sont $I_{(aq)}^-$, $I_{3(aq)}^-$ et $IO_{3(aq)}^-$.

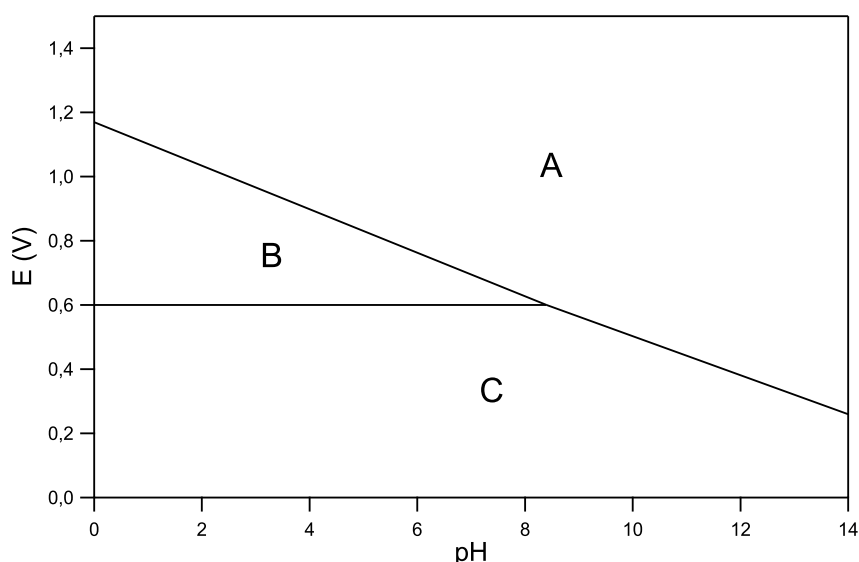


FIGURE 3 – Diagramme E-pH des espèces de l'iode.

Q21. Attribuer les domaines A, B et C aux espèces de l'iode.

Q22. Déterminer la valeur de la pente entre les domaines A et C.

Q23. À l'aide du diagramme E-pH, déterminer la valeur du potentiel standard du couple $I_3^-_{(aq)}/I^-_{(aq)}$.

Afin d'élaborer la cellule à colorant, la connaissance de la concentration en espèces dissoutes dans l'électrolyte est nécessaire.

Pour cela, on se propose tout d'abord de titrer les ions triiodure $I_3^-_{(aq)}$ de l'électrolyte selon le protocole suivant. Un volume $V_0 = 20,0$ mL d'électrolyte est introduit dans un bécher sous agitation et le contenu du bécher est titré par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+$, $S_2O_3^{2-}$) de concentration $c_2 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équivalence du titrage est repérée pour un volume de solution titrante versé de $V_{eq} = 8,1$ mL.

Q24. Indiquer l'élément de verrerie à utiliser pour prélever 20,0 mL d'électrolyte, ainsi que celui à utiliser pour verser la solution titrante.

Q25. Établir l'équation bilan modélisant la réaction de titrage.

Q26. Calculer la valeur de sa constante thermodynamique d'équilibre et la commenter.

Q27. Déterminer la concentration en ions triiodure dans l'électrolyte.

On cherche désormais à déterminer la concentration en ions iodure $I^-_{(aq)}$ dans l'électrolyte. Pour cela, on réalise cette fois un titrage par précipitation en présence d'ions argent $Ag^+_{(aq)}$. L'équation modélisant la réaction support de titrage est $Ag^+_{(aq)} + I^-_{(aq)} = AgI_{(s)}$.

Le titrage est réalisé en prélevant un volume $V'_0 = 10,0$ mL d'électrolyte, qui est par la suite titré par une solution de nitrate d'argent (Ag^+ , NO_3^-) de concentration $c_3 = 5,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le titrage

conduit à la détermination de la concentration en ions iodure dans l'électrolyte à $[I^-] = 4,8 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q28. En précisant le raisonnement, déterminer si le précipité est formé dès l'ajout de la première goutte. On précise que le volume d'une goutte vaut $V_{\text{goutte}} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mL}$.

Données

Numéros atomiques de quelques atomes : Carbone $Z = 6$, Azote $Z = 7$, Soufre $Z = 16$

Masses molaires : $M(\text{Ni}) = 59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Paramètre de maille du solide NiO : $a = 418 \text{ pm}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Données thermodynamiques à 298 K :

	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
Rutile _(s)	-945,1	50
Anatase _(s)	-940,1	50

Potentiel standard du couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$: $E^\circ = 0,08 \text{ V}$

Produit de solubilité de AgI : $K_s = 8,52 \times 10^{-17}$

$RT \ln(10) / F = 0,06 \text{ V}$ à 298 K

Trois premières périodes du tableau périodique :

1 1,0 H										2 4,0 He
3 6,9 Li	4 9,0 Be			5 10,8 B	6 12,0 C	7 14,0 N	8 16,0 O	9 19,0 F	10 20,2 Ne	
11 23,0 Na	12 24,3 Mg			13 27,0 Al	14 28,1 Si	15 31,0 P	16 32,1 S	17 35,5 Cl	18 40,0 Ar	

Z

M

X

FIN

