



## 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  $\text{SCN}^-$  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.

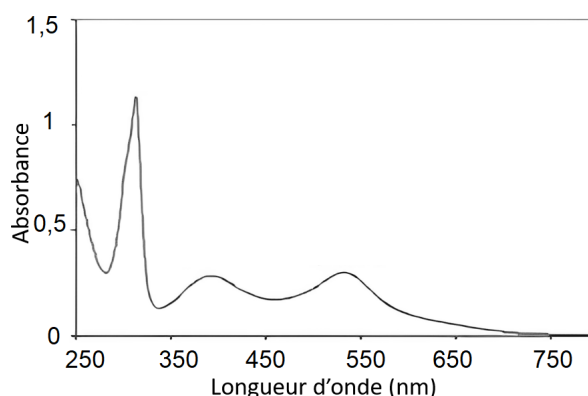


FIGURE 2 – Spectre d'absorption du colorant A, mesuré pour une concentration  $c_1 = 2,7 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**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 ( $\text{TiO}_2$ ) 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  $K^\circ_1$ .

**Q6.** Exprimer la constante thermodynamique d'équilibre  $K^\circ_1$  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  $IO_{3(aq)}^-$ .

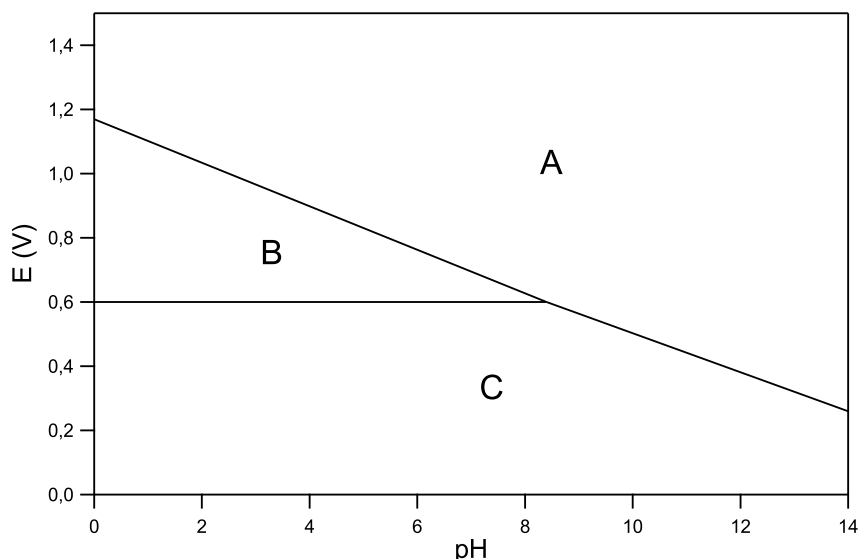


FIGURE 3 – Diagramme E-pH des espèces de l'iode.

**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  $I_{3^{-}(\text{aq})}/I_{(\text{aq})}^{-}$ .

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  $I_{3^{-}(\text{aq})}$  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 ( $2\text{Na}^+$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) de concentration  $c_2 = 1,0 \times 10^{-1}$  mol·L<sup>-1</sup>. L'équivalence du titrage est repérée pour un volume de solution titrante versé de  $V_{\text{eq}} = 8,1$  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  $I_{(\text{aq})}^{-}$  dans l'électrolyte. Pour cela, on réalise cette fois un titrage par précipitation en présence d'ions argent  $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ . L'équation modélisant la réaction support de titrage est  $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + I_{(\text{aq})}^{-} = \text{AgI}_{(\text{s})}$ .

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 ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) de concentration  $c_3 = 5,0 \times 10^{-1}$  mol·L<sup>-1</sup>. 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	

**FIN**



