

BACCALAURÉAT TECHNOLOGIQUE

SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE

ÉPREUVE D'ENSEIGNEMENT DE SPÉCIALITÉ

Physique-chimie et mathématiques

Sujet zéro

Durée de l'épreuve : **3 heures**

L'usage de la calculatrice avec mode examen actif est autorisé.

L'usage de la calculatrice sans mémoire, « type collègue », est autorisé.

Dès que ce sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.

Ce sujet comporte 18 pages numérotées de 1/18 à 18/18.

PHYSIQUE-CHIMIE 14/20 points
MATHÉMATIQUES 6/20 points

Le candidat sera attentif aux consignes contenues dans le sujet pour traiter les 4 exercices.

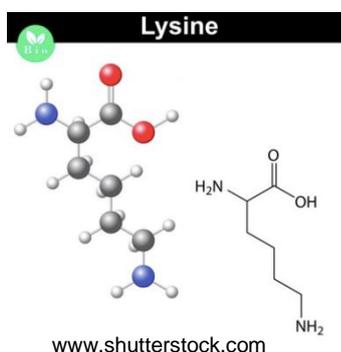
Pour l'exercice 3, le candidat traitera au choix 4 questions sur les 6 proposées.

Pour l'exercice 4, le candidat choisira de traiter l'énoncé 4 – A ou l'énoncé 4 – B.

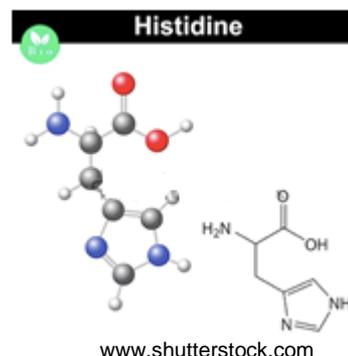
EXERCICE 1 commun à tous les candidats (4 points)

(physique-chimie et mathématiques)

Séparation d'un mélange d'acides aminés

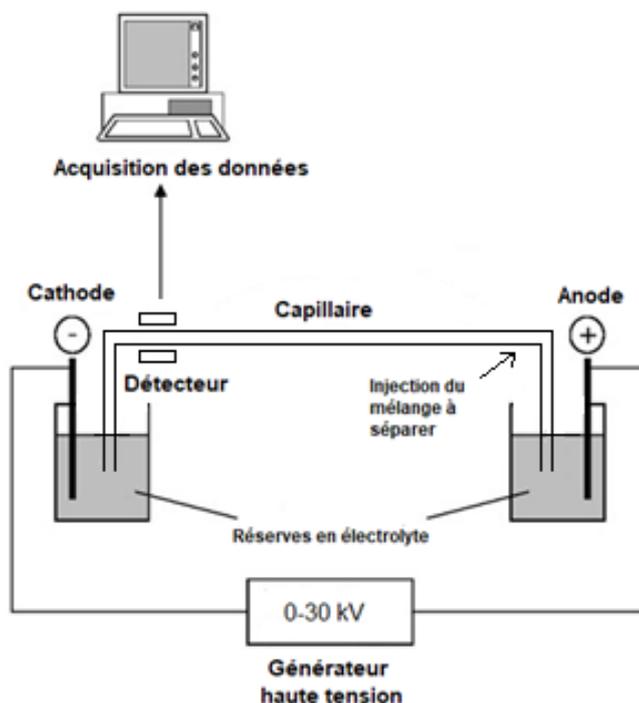


Les acides aminés sont des espèces chimiques organiques essentielles au bon fonctionnement de notre organisme. En laboratoire, l'électrophorèse des mélanges d'acides aminés permet de les séparer, de les identifier et d'estimer leur quantité.



L'électrophorèse est une technique de séparation fondée sur le déplacement d'espèces chimiques dans un milieu conducteur auquel est appliqué un champ électrostatique. Les espèces chimiques sont séparées pendant leur déplacement du fait de leur vitesse différente, qui dépend de leur taille et de leur charge.

Le schéma ci-dessous représente de manière simplifiée le principe de fonctionnement de l'électrophorèse capillaire.



D'après www.princetechnologies.eu

- Le capillaire, de longueur 70 cm et de diamètre 50 μm , est rempli avec un électrolyte (une solution aqueuse tampon, mélange d'acide méthanoïque et de méthanol).
- Une haute tension est appliquée aux deux extrémités du capillaire.
- Le mélange est injecté à une extrémité du capillaire.

- Sous l'action du champ électrostatique \vec{E} supposé uniforme, de valeur $E = 4,3 \times 10^4 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$, les acides aminés migrent vers la cathode. Les plus rapides sont les premiers à être détectés à proximité de la sortie du capillaire.
- Le signal du détecteur est envoyé à un ordinateur qui traite ces données et les affiche sous forme d'un graphique en fonction du temps.
- La durée de l'expérience réalisée est de 15 min.

Dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen, on modélise une molécule d'acide aminé (la glycine $\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$) par un point M, de charge positive $q = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$, de masse m et on étudie son mouvement dans le capillaire. La glycine est soumise à l'action d'un champ électrostatique \vec{E} supposé uniforme. On considère que les seules forces qui influent sur son mouvement sont la force électrostatique \vec{F}_e et la force de frottement visqueux modélisée par $\vec{f} = -6\pi\eta r \cdot \vec{v}$ avec :

- η : la viscosité du fluide dans lequel se déplace l'espèce chimique exprimée en $\text{Pa}\cdot\text{s}$;
- r : le rayon moyen de l'espèce chimique, exprimé en mètres. Il est d'autant plus grand que le volume de l'espèce chimique est important ;
- \vec{v} : le vecteur vitesse de l'espèce chimique en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Dans les conditions de l'expérience, le facteur $\eta \cdot r$ de la glycine est :

$$\eta \cdot r = 1,1 \times 10^{-13} \text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-1}.$$

1. Citer la relation littérale entre la force électrostatique s'exerçant sur l'espèce chimique et le vecteur champ électrostatique \vec{E} .
2. Représenter, sans souci d'échelle, sur la copie et à l'aide du schéma ci-dessous les forces qui s'exercent sur la glycine, en sachant que la vitesse initiale est nulle. Justifier le sens de chacune des deux forces.



3. En utilisant la deuxième loi de Newton, établir l'expression littérale du vecteur accélération de l'espèce chimique.
4. À partir du résultat précédent, on montre que la vitesse de la glycine obéit à l'équation différentielle :

$$(I): \frac{dv}{dt} = 55 \times 10^6 - 17 \times 10^9 v$$

où la vitesse v est exprimée en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et le temps t en s.

- a. Déterminer la solution générale de l'équation différentielle (I) de fonction inconnue v .
- b. Sachant que $v(0) = 0$, montrer que la vitesse v de l'espèce chimique est, avec des coefficients exprimés avec deux chiffres significatifs :

$$v(t) = 3,2 \times 10^{-3} (1 - e^{-17 \times 10^9 t}).$$

- c. Calculer $\lim_{t \rightarrow \infty} v(t)$.

- d. Déterminer l'instant t_0 où la vitesse atteint 63 % de la vitesse limite. Commenter le résultat en le comparant à la durée de l'expérience.
 - e. Justifier que le mouvement de la glycine peut être considéré comme rectiligne uniforme.
5. En utilisant une des lois de Newton, montrer que l'expression de la norme du vecteur vitesse de la glycine en régime permanent est $v = \frac{q.E}{6\pi.\eta.r}$.
6. Calculer la durée nécessaire pour la migration de la glycine, au sein du capillaire, sur une distance de 70 cm. Conclure en la comparant à la durée de l'expérience.

EXERCICE 2 commun à tous les candidats (6 points)

(physique-chimie)

Des matériaux pour se protéger du soleil

Certains matériaux peuvent changer de teinte pour limiter l'effet du rayonnement ultraviolet. Ils sont utilisés, par exemple, pour fabriquer des verres de lunettes dont la teinte varie en fonction de la luminosité ou des vitrages protégeant des rayons lumineux. Les phénomènes responsables de ce changement de couleur sont le photochromisme et l'électrochromisme.

L'objectif de cet exercice est d'étudier quelques propriétés de ces deux phénomènes.

Partie A. Le photochromisme

Le photochromisme est la propriété qu'ont certains composés à changer de couleur ou à se colorer sous l'action de radiations, puis à revenir à leur état initial lorsque le rayonnement cesse.

Les verres photochromiques sont à ce jour la principale application du photochromisme. Il s'agit de verres de lunettes ayant la propriété de se teinter en fonction de la quantité de rayonnements ultraviolets à laquelle ils sont soumis. Quand l'exposition aux UV disparaît, les verres retrouvent progressivement leur état clair.

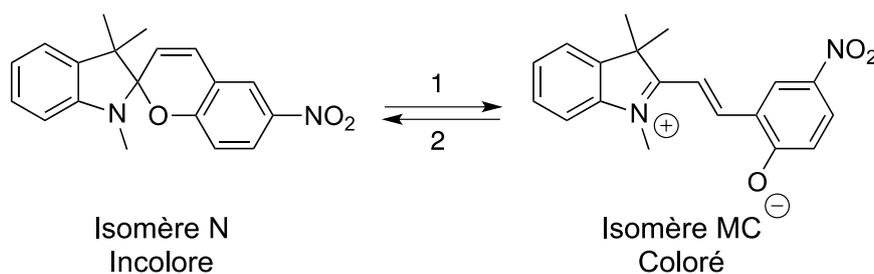


D'après Wikipédia

On se propose d'étudier un composé photochrome de formule brute $C_{19}H_{18}N_2O_3$ connu sous le nom de 6-NO₂-BIPS.

Le 6-NO₂-BIPS possède deux isomères : un isomère N incolore et un isomère coloré appelé mérocyanine MC. Le passage de l'isomère N à l'isomère MC s'effectue par irradiation dans l'ultra-violet. Au cours de cette réaction, une liaison carbone-oxygène est rompue et la configuration d'une double liaison carbone-carbone est modifiée. La forme MC obtenue revient spontanément à la forme N à température ambiante.

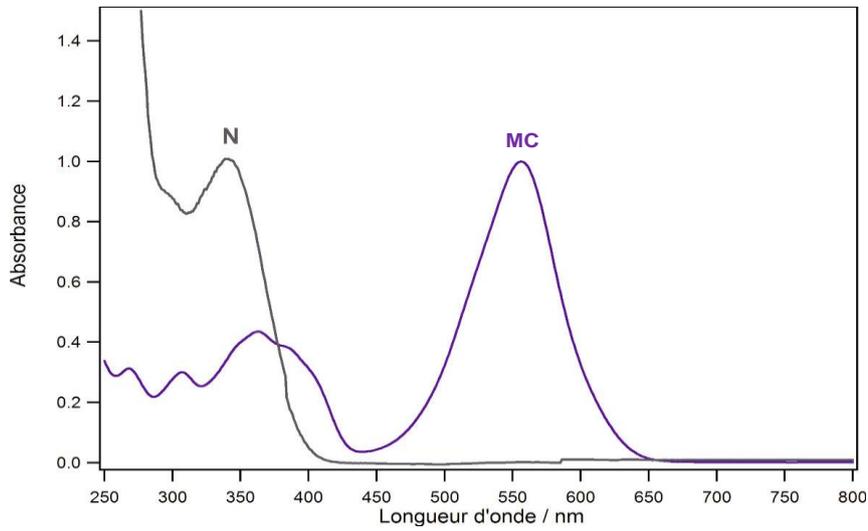
Ces deux réactions sont modélisées par l'équation suivante :



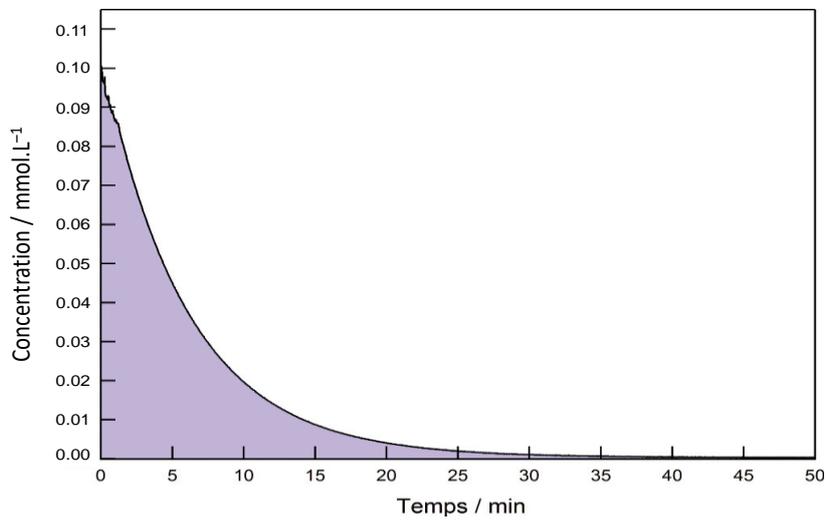
1. Déterminer la configuration de la double liaison carbone-carbone mentionnée dans le texte pour chaque isomère N et MC.

On s'intéresse à la cinétique de la réaction de retour de la forme MC à la forme N, modélisée par le sens 2 de l'équation précédente. On utilise une méthode spectrophotométrique et on effectue le suivi cinétique de la réaction de retour de la forme MC à la forme N à la longueur d'onde $\lambda = 555 \text{ nm}$.

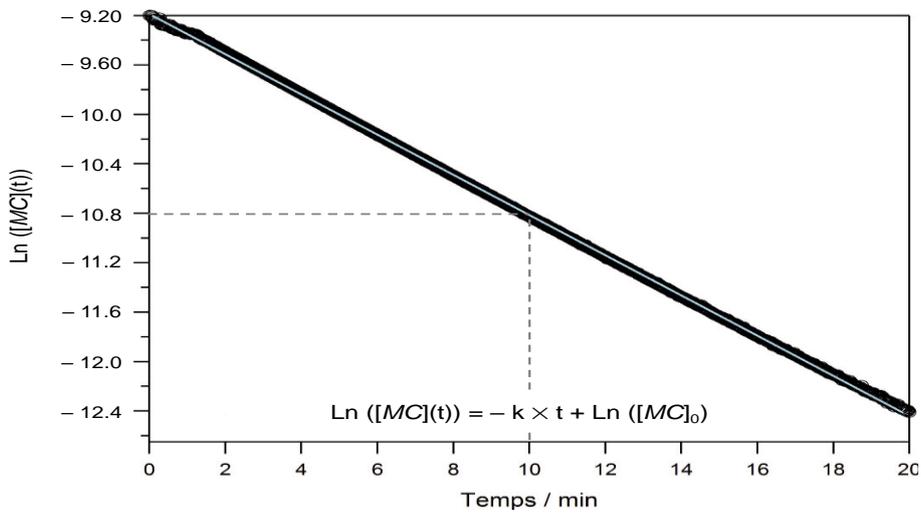
Les documents ci-après donnent le spectre d'absorption des deux isomères du 6-NO₂-BIPS dans un solvant, les résultats expérimentaux du suivi et l'évolution de la concentration de la forme MC du 6-NO₂-BIPS en fonction du temps, à 25 °C.



Spectre d'absorption des deux isomères du 6-NO₂-BIPS dans un solvant



Courbe représentant l'évolution de la concentration de la forme MC du 6-NO₂-BIPS en fonction du temps, à 25 °C



Évolution de $\ln ([MC](t))$ en fonction du temps, $[MC]_0$ représentant la concentration en mérocyanine à l'instant $t = 0$

- Justifier le choix de la longueur d'onde pour cette expérience.
- Les isomères N et MC sont des composés polaires. Déterminer lequel de l'acétonitrile ou de l'éther diéthylique est le solvant le plus judicieux pour effectuer le suivi cinétique.



- À partir des résultats expérimentaux, déduire l'ordre de la réaction.
- Donner l'expression de la vitesse de réaction en fonction de la concentration en mérocyanine.
- Établir l'équation de la loi d'évolution de la concentration en mérocyanine [MC] en fonction du temps et de la concentration initiale [MC]₀.
- À partir des données expérimentales, déterminer :
 - la constante de vitesse k de la réaction de retour thermique ;
 - le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Les verres photochromiques actuels mettent environ 1 minute pour s'assombrir complètement et 3 minutes pour s'éclaircir de nouveau.

- Indiquer si le 6-NO₂-BIPS pourrait être un matériau utilisable dans la fabrication de ces verres de lunettes. Justifier.

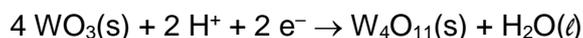
Partie B. L'électrochromisme

L'électrochromisme est la propriété que possèdent certaines substances chimiques de changer de couleur de manière réversible. Ce phénomène peut être interprété à l'aide de l'oxydo-réduction.

Le changement de couleur des matériaux électrochromes est connu depuis le début du XIX^e siècle. En 1815, le suédois Jöns Jacob Berzelius rapportait que le trioxyde de tungstène WO₃(s) de couleur jaune pâle devenait bleu profond lorsqu'il était soumis à un flux de dihydrogène. La couleur observée provient de la formation d'un autre oxyde de tungstène : W₄O₁₁(s).

- Le dihydrogène forme avec les ions hydrogène H⁺ un couple oxydant-réducteur. Écrire la demi-équation électronique associée.

La transformation du trioxyde de tungstène WO₃(s) en l'autre oxyde W₄O₁₁(s) peut être modélisée par la demi-équation électronique suivante :



- Écrire l'équation d'oxydoréduction modélisant la transformation observée par Berzelius.
- Indiquer, en le justifiant, si le trioxyde de tungstène WO₃(s) est oxydé ou réduit lors de l'apparition de la couleur bleue.

On peut aussi provoquer l'électrochromisme en appliquant au matériau une tension électrique durant un temps court. L'application d'une tension électrique engendre la circulation d'un courant électrique permettant le déroulement de réactions d'oxydo-réduction.



https://chedarchitectes.files.wordpress.com/2017/09/148_lycee-st-catherine_pers-ext-2.jpg?w=880

Ainsi, le trioxyde de tungstène est un matériau électrochrome utilisé pour réaliser des vitrages « intelligents » qui peuvent se teinter sur commande et ainsi bloquer le passage de la lumière. Sous l'action d'un courant électrique, le vitrage, initialement transparent, prend une teinte bleu profond. Si le sens du courant électrique est inversé, la fenêtre s'éclaircit.

Le trioxyde de tungstène peut être extrait de la scheelite (ou tungstate de calcium CaWO_4). Cette opération consiste à dissoudre la scheelite finement broyée dans une solution d'acide chlorhydrique concentré, en excès et à chaud. On obtient l'acide tungstique qui est déshydraté à haute température pour donner le trioxyde de tungstène.

La transformation du tungstate de calcium en acide tungstique H_2WO_4 peut être modélisée par l'équation suivante :



On dispose de deux solutions d'acide chlorhydrique pour réaliser cette transformation chimique :

Solution d'acide chlorhydrique à pH = 1	Solution d'acide chlorhydrique à 6 mol.L ⁻¹
<p>RUBRIQUE 2: Identification des dangers</p> <p>2.1 Classification de la substance ou du mélange Classification en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008 Substances ou mélanges corrosifs pour les métaux (Catégorie 1), H290 Pour le texte complet des Phrases-H mentionnées dans ce chapitre, voir section 1</p> <p>2.2 Éléments d'étiquetage Etiquetage en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008 Pictogramme </p> <p>Mention d'avertissement Attention Mention de danger H290 Peut être corrosif pour les métaux.</p>	<p>SECTION 2: Identification des dangers</p> <p>2.1 Classification de la substance ou du mélange Classification en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008 Substances ou mélanges corrosifs pour les métaux (Catégorie 1), H290 Irritation cutanée (Catégorie 2), H315 Irritation oculaire (Catégorie 2), H319 Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition unique (Catégorie 3), Système re H335 Pour le texte complet des Phrases-H mentionnées dans ce chapitre, voir section 16.</p> <p>2.2 Éléments d'étiquetage Etiquetage en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008 Pictogramme </p> <p>Mention d'avertissement Attention Mention de danger H290 Peut être corrosif pour les métaux. H315 Provoque une irritation cutanée. H319 Provoque une sévère irritation des yeux. H335 Peut irriter les voies respiratoires.</p>
<p>Extrait des fiches de données de sécurité de l'acide chlorhydrique www.sigmaaldrich.com</p>	

12. Indiquer la solution d'acide chlorhydrique que vous utiliseriez pour transformer 1,0 kg de tungstate de calcium en acide tungstique, en calculant le volume nécessaire de solution et en tenant compte des précautions d'emploi nécessaires.

Donnée : $M(\text{CaWO}_4) = 288 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

EXERCICE 3 (4 points)

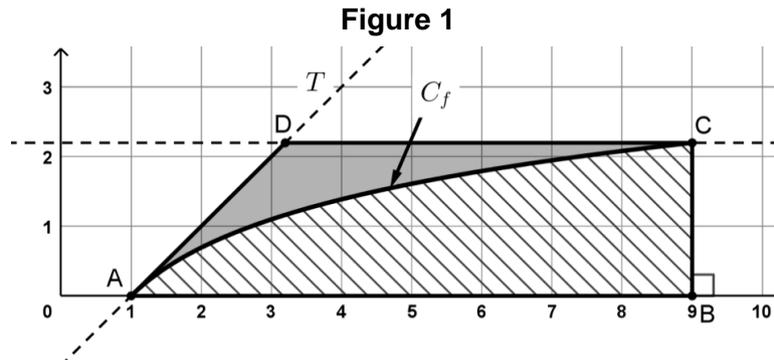
(mathématiques)

Le candidat traitera 4 questions au choix parmi les 6 questions proposées.

Les questions sont indépendantes. Chacune d'elles est notée sur un point.

Le candidat choisit les quatre questions auxquelles il répond et indique clairement leur numéro sur sa copie en début d'exercice.

Les questions 1, 2 et 3 reposent sur la figure 1 donnée ci-dessous :



- Sur la figure 1 ci-dessus, l'unité de longueur est le centimètre ;
- la courbe C_f tracée est celle de la fonction f définie sur $[1; 9]$ par $f(x) = \ln(x)$;
- la droite T est la tangente à la courbe C_f au point A d'abscisse 1 ;
- le point B a pour coordonnées $(9 ; 0)$;
- C est le point de C_f d'abscisse 9 ;
- la parallèle à l'axe des abscisses passant par C coupe la droite T au point D.

On désigne par Δ le domaine hachuré sur la figure 1, délimité par la courbe C_f , l'axe des abscisses et le segment $[BC]$. On note A_2 l'aire de Δ , exprimée en cm^2 .

Question 1. Calcul de l'aire A_1 du trapèze ABCD.

1.a. Justifier que la tangente T a pour équation réduite $y = x - 1$.

On admet que le point D a pour coordonnées : $(2 \ln(3) + 1 ; 2 \ln(3))$.

1.b. Démontrer que la valeur de A_1 , exprimée en cm^2 , est égale à :

$$16 \ln(3) - 2 (\ln(3))^2.$$

Question 2. Dans le but d'utiliser la méthode des rectangles pour estimer A_2 , on a écrit la fonction Python ci-dessous :

```
from math import log as ln

def meth_rect(pas):
    s = 0
    x = 1
    while x < 9 :
        s = s + ln(x) * pas
        x = x + pas
    return s
```

2.a. Laquelle des figures ci-dessous correspond à l'exécution de l'instruction `meth_rect(2)`? *Aucune justification n'est attendue.*

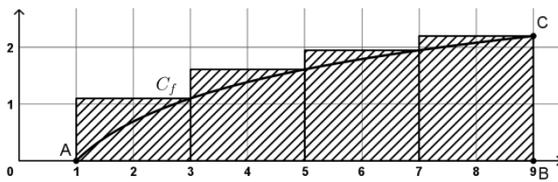


Figure 2

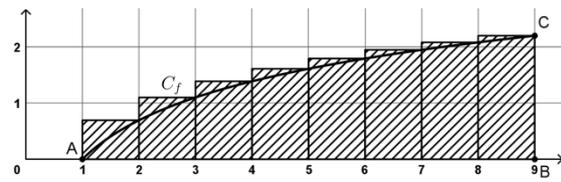


Figure 3

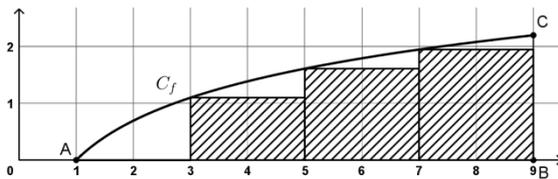


Figure 4

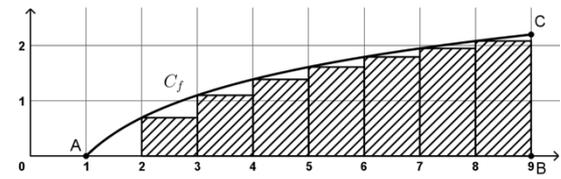


Figure 5

2.b. Comparer A_2 à la valeur 9,307920700315046 renvoyée par l'exécution de `meth_rect(2)`.

Question 3. Calcul de la valeur exacte de A_2 .

3.a. Démontrer que la fonction F définie sur $[1; 9]$ par $F(x) = x \ln(x) - x$ est une primitive de la fonction f sur $[1; 9]$.

3.b. En déduire la valeur exacte de A_2 .

Question 4. On considère la fonction f définie sur \mathbb{R} par $f(x) = (3x + 2)e^{-x}$.

4.a On admet que la fonction f est dérivable sur \mathbb{R} et on note f' sa fonction dérivée. Montrer que pour tout réel x , $f'(x) = (-3x + 1)e^{-x}$.

4.b Étudier le sens de variation de f sur \mathbb{R} .

Question 5. Le triangle PQR a les propriétés suivantes où la mesure de l'angle est exprimée en radians :

- $PQ = 5$
- $QR = 3$
- $\widehat{PQR} = \frac{\pi}{3}$

Déterminer la longueur PR.

Question 6. Soit φ un réel appartenant à l'intervalle $[0, \pi[$ et f la fonction définie sur \mathbb{R} par $f(t) = \cos(3t + \varphi)$.

6.a Montrer que pour tout réel t , $f''(t) + 9f(t) = 0$.

6.b Déterminer la valeur de φ telle que $f(0) = \frac{\sqrt{2}}{2}$.

EXERCICE 4 au choix du candidat (6 points)

(physique-chimie)

Vous indiquerez sur votre copie l'exercice 4 choisi : exercice 4 – A ou exercice 4 - B

EXERCICE 4 – A : Pipistrel Alpha Electro

Mots clés : oxydoréduction ; pile ; énergie et puissance électrique.

Le Pipistrel Alpha Electro est un petit avion biplace destiné à la formation des pilotes. Sa production a commencé en 2012 et il demeure le seul avion électrique commercial. Il fonctionne avec l'association de deux batteries lithium-ion utilisant la technologie NMC (nickel-manganèse-cobalt) refroidies par liquide.

On se propose d'étudier dans une première partie l'autonomie des batteries lithium-ion du Pipistrel Alpha Electro et dans une seconde partie le fonctionnement et les impacts environnementaux de l'utilisation de ces batteries.



<http://pipistrel-ca.com>

Données :

- masses molaires atomiques : $M(\text{Li}) = 6,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- constante de Faraday: $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Partie I : Autonomie du Pipistrel Alpha Electro

Le Pipistrel Alpha Electro est un avion électrique biplace utilisé pour les vols de formation des pilotes d'une durée moyenne de 45 minutes. Son moteur est alimenté par deux batteries lithium-ion utilisant la technologie NMC (nickel-manganèse-cobalt) et refroidies par liquide. Un extrait des caractéristiques d'une batterie lithium-ion de l'Alpha Electro est fourni dans le tableau ci-dessous.

Paramètre	Valeur
Tension nominale	340 V
Courant de décharge	120 A
Capacité énergétique nominale	30 A.h
Température de fonctionnement	Discharge : 0 – 55 °C Charge : 0 – 45 °C
Méthode de refroidissement	Liquid
Poids estimé	72 kg
Dimension	546 mm x 265 mm x 375 mm

D'après : <https://www.pipistrel-aircraft.com/aircraft/electric-flight/batteries-systems-and-bms/>

1. Déterminer l'énergie disponible, en kW·h, dans une batterie de l'Alpha Electro totalement chargée.
2. Citer un phénomène physique et un phénomène chimique pouvant être à l'origine d'un échauffement des batteries qui les amènerait à des températures supérieures aux températures de fonctionnement recommandées.
3. La batterie est un convertisseur d'énergie. Décrire la conversion d'énergie mise en jeu dans une batterie lithium-ion.
4. Indiquer les différents transferts d'énergie ayant lieu au niveau du moteur de l'avion alimenté par la batterie.

Lors d'un vol de formation des pilotes, le moteur délivre une puissance de valeur 60 kW au cours du décollage, qui est réduite à 40 kW pendant la phase de montée, et enfin à 20 kW lorsque l'altitude est stabilisée.

Après 25 minutes de vol, le pilote stabilise son altitude et l'énergie disponible restante dans les deux batteries est de 59 %. Afin de préserver la durée de vie des batteries, l'entreprise qui commercialise l'avion recommande de ne jamais décharger les batteries en dessous de 20 %.

5. Estimer la durée totale du vol. Comparer avec la durée moyenne d'un vol de formation.

Partie II : Fonctionnement et impacts environnementaux des batteries lithium-ion

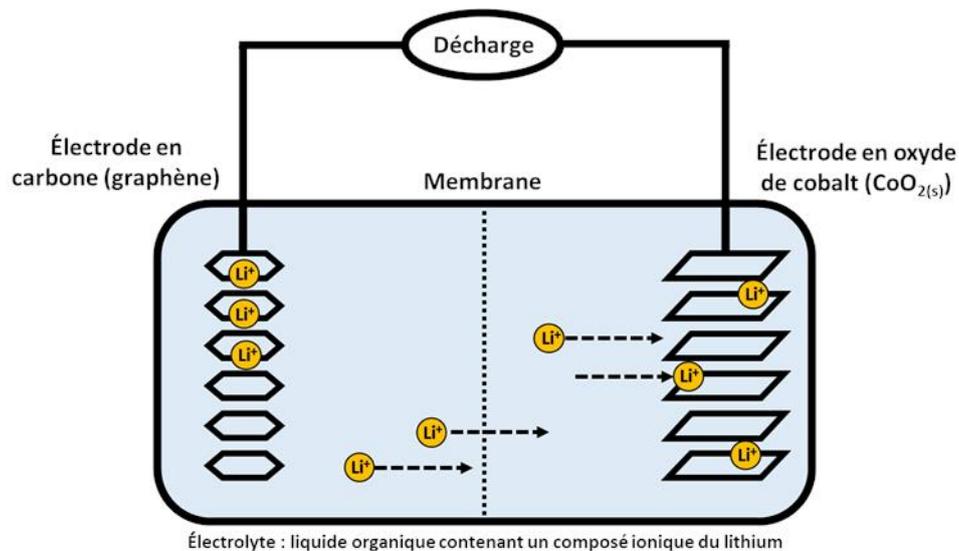
Les batteries lithium-ion ont été commercialisées au début des années 1990 et se sont vite imposées comme les batteries de référence pour la motorisation des véhicules électriques ou des dispositifs portables.

	plomb-acide	Nickel-cadmium	lithium-ion
Tension à vide de la cellule	2,0 V	1,2 V	3,6 V
Énergie spécifique	25 à 50 W·h/kg	30 à 60 W·h/kg	100 à 230 W·h/kg
Domaine de température	0 °C à 50 °C	-30 °C à 50 °C	-20 °C à 50 °C
Nombre de cycles charge-décharge avant fin de vie	300	1200	2000
Autodécharge	≈ 5 %/mois	≈ 15 %/mois	≈ 2 %/mois
Temps de charge	10 heures	5 heures	3 heures
Prix	100 €/kW·h	400 €/kW·h	300 €/kW·h

Source : Batterie électrochimique, *Stéphane Raelle, Université de Lorraine.*

6. Justifier le choix de la batterie lithium-ion pour les avions électriques.

On s'intéresse au fonctionnement des batteries lithium-ion avec la technologie NMC (nickel-manganèse-cobalt) qui ont été choisies pour cet avion. On donne le schéma de la batterie lithium-ion durant la décharge, ainsi que sa composition.



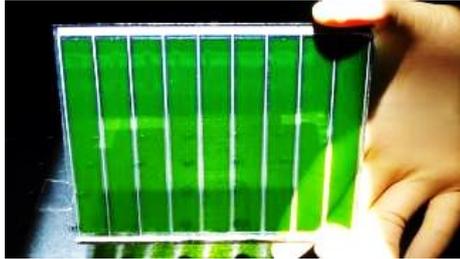
- Une électrode constituée de carbone sous forme de feuilles de graphène.
 - Une électrode constituée de plusieurs oxydes métalliques : nickel (Ni), manganèse (Mn) et oxyde de cobalt (CoO_2). Le cobalt étant présent en majorité, on considérera qu'il est le seul métal à intervenir dans la réaction de fonctionnement de la pile.
 - Un électrolyte liquide organique contenant un composé ionique comportant des cations lithium dans lequel baignent les électrodes séparées par une membrane perméable aux ions Li^+ .
7. En considérant que le nombre d'oxydation de l'oxygène dans $\text{CoO}_{2(s)}$ et dans $\text{LiCoO}_{2(s)}$ vaut **(-II)** et que celui du lithium dans LiCoO_2 vaut **(+I)**, déterminer le nombre d'oxydation de l'élément cobalt dans chacune des espèces chimiques suivantes : $\text{CoO}_{2(s)}$ et $\text{LiCoO}_{2(s)}$.
En déduire l'oxydant et le réducteur dans le couple comportant les deux espèces chimiques $\text{CoO}_{2(s)}$ et $\text{LiCoO}_{2(s)}$.

Une batterie est considérée en fin de vie après un certain nombre de cycles charge/décharge. On souhaite déterminer la masse de lithium présente dans les batteries du Pipistrel Alpha Electro afin d'anticiper son recyclage.

8. a. Lors de la décharge, les atomes de lithium se transforment en cations lithium, déterminer alors la quantité d'électricité maximale qui peut être libérée par gramme de lithium. L'exprimer en C.
- b. Montrer que $1 \text{ A.h} = 3600 \text{ C}$, et exprimer la charge électrique maximale libérée par 1 gramme de lithium en A.h.
- c. Sachant que la tension aux bornes de la batterie est de 3,6 V et que l'énergie totale stockée dans les deux batteries est de 20 kW.h, déterminer la masse totale de lithium présente dans les deux batteries du Pipistrel Alpha Electro.

EXERCICE 4 – B : la cellule de Graetzel ou « cellule solaire à colorant »

Mots clefs : transfert d'énergie ; puissance électrique ; éclaircissement énergétique ; interaction lumière / matière ; concentration en quantité de matière ; dosage par étalonnage.



Une cellule à colorant

D'après le site de l'école polytechnique fédérale de Lausanne : actu.epfl.ch

Un professeur de chimie à l'École polytechnique fédérale de Lausanne est, avec son équipe, l'inventeur des cellules solaires à pigment photosensible, couramment appelées « cellules solaires à colorant » ou encore « cellules de Graetzel ». Il s'agit de cellules conçues pour convertir l'énergie fournie par le Soleil en électricité et qui promettent d'être une alternative intéressante aux panneaux photovoltaïques classiques.

La cellule de Graetzel est constituée d'une électrode en dioxyde de titane (TiO_2) imprégné de colorant : lorsqu'elle est éclairée, cette électrode libère des électrons, appelés photoélectrons car émis suite à l'absorption de lumière. Ceci génère un courant électrique dans le circuit alimenté par la cellule. La conduction électrique dans la cellule est assurée par un électrolyte.

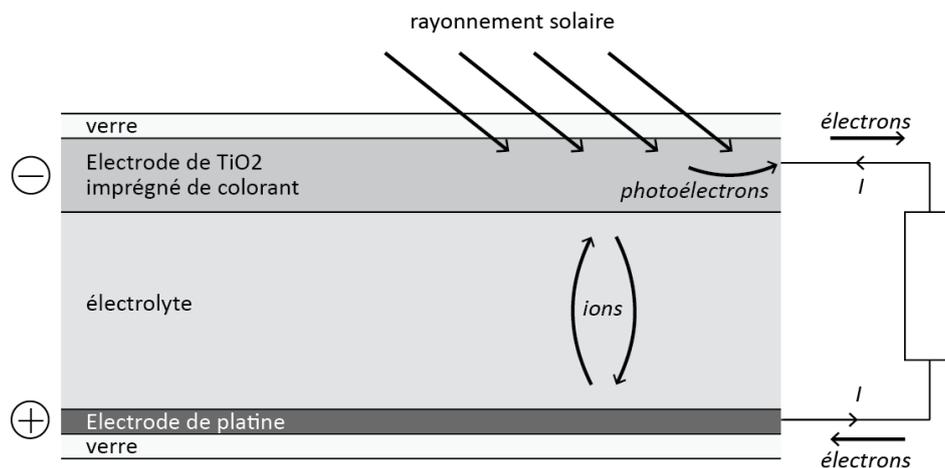


Schéma de principe simplifié d'une cellule de Graetzel

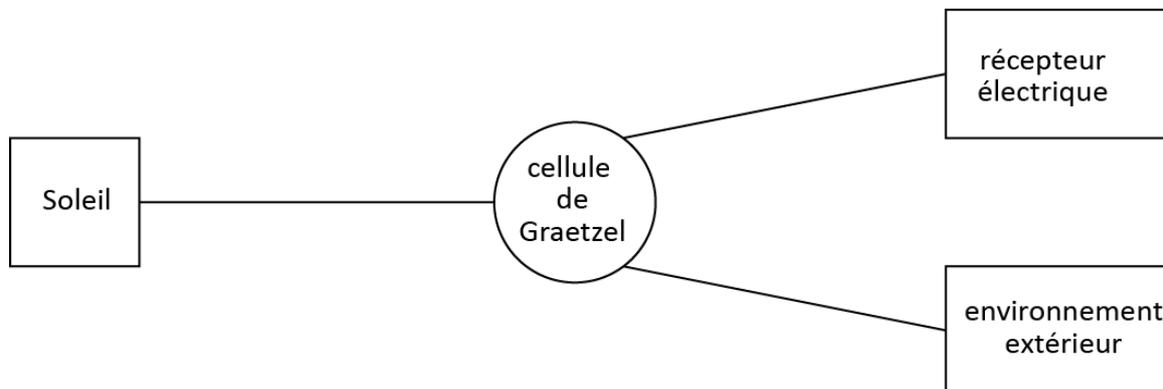
Cet exercice propose d'étudier quelques aspects du fonctionnement de la cellule de Graetzel.

- La partie 1 étudie le bilan énergétique d'une cellule de Graetzel.
- La partie 2 met en évidence la nécessité de fixer un colorant sur le dioxyde de titane.
- La partie 3 propose un test expérimental de l'électrolyte et de sa stabilité.

Les trois parties sont indépendantes.

1^{re} partie : étude énergétique d'une cellule de Graetzel

Un diagramme représentant les transferts d'énergie effectués par une cellule de Graetzel éclairée par le Soleil et alimentant un récepteur électrique est donné ci-dessous. Chaque segment représente un transfert d'énergie.

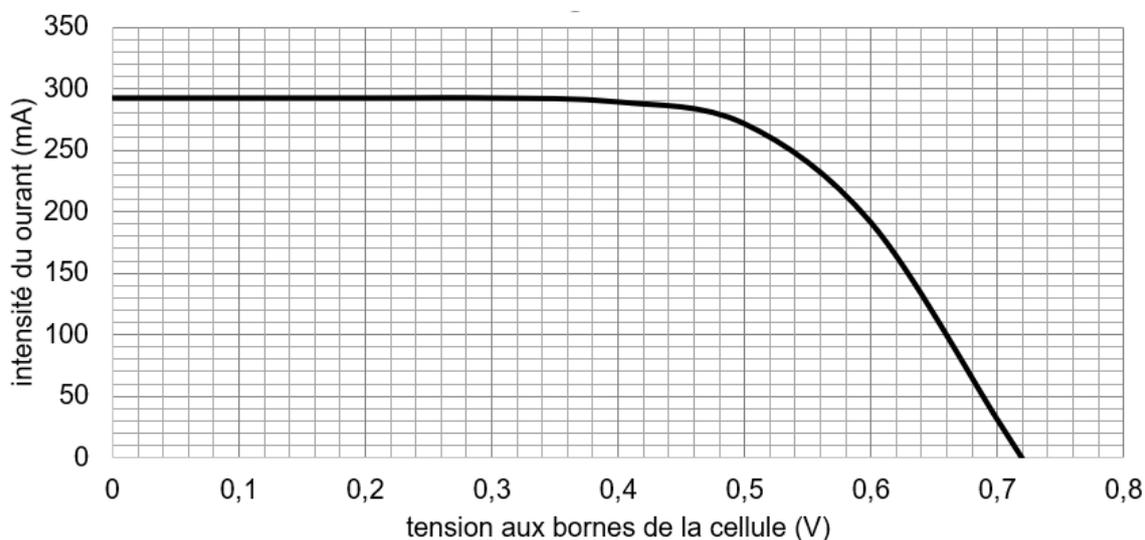


1. Reproduire ce diagramme sur votre copie, indiquer la nature des transferts d'énergie et, pour chacun d'eux, faire figurer son sens à l'aide d'une flèche.
2. Citer celui de ces trois transferts qui correspond à une dissipation d'énergie.
3. Exprimer le rendement de la cellule de Graetzel en fonction des puissances des transferts énergétiques pertinents. Les notations utilisées seront explicitées.

Dans un article rendant compte de ses travaux, Michael Graetzel a publié la caractéristique intensité-tension d'une cellule de sa conception et l'évolution de la puissance électrique cédée par la cellule en fonction de la tension à ses bornes. Lorsqu'il a réalisé les mesures, Michael Graetzel a mesuré l'éclairement énergétique à l'endroit où se trouvait sa cellule et a obtenu : $E = 96,4 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

La caractéristique intensité-tension d'une cellule de Graetzel est donnée ci-dessous.

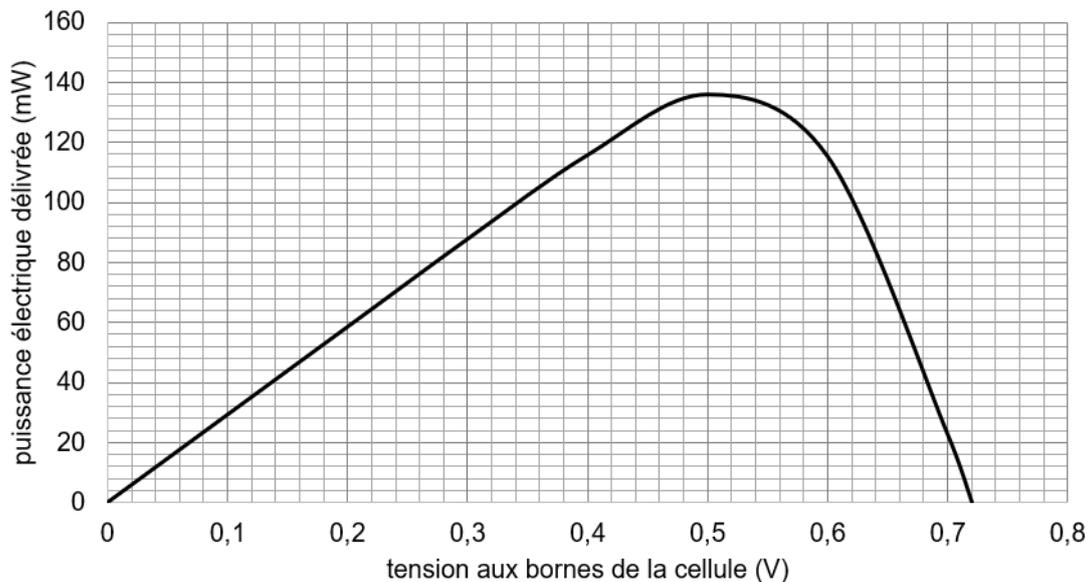
Tension (V)	0	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,72
Intensité (mA)	293	293	293	290	272	192	32	0



D'après Mickael Graetzel (1995), *Le Soleil pour un développement durable*.

Le graphique ci-dessous représente l'évolution de la puissance électrique P_{elec} cédée par la cellule de Graetzel en fonction de la tension à ses bornes, dans les mêmes conditions que lors du tracé de sa caractéristique.

La cellule testée a les dimensions suivantes : 4 cm × 4 cm.



4. Rédiger le protocole expérimental permettant d'obtenir la caractéristique intensité-tension d'une cellule photovoltaïque si l'on dispose du matériel suivant :
- la cellule de Graetzel ;
 - deux multimètres ;
 - un rhéostat (conducteur ohmique de résistance variable) ;
 - une lampe émettant un rayonnement de composition spectrale voisine de celle du Soleil ;
 - des fils de connexion.

Le protocole devra comporter le schéma du montage à réaliser, les fonctions des multimètres utilisées et les étapes à suivre pour la réalisation de la courbe.

5. Citer la relation permettant de déterminer P_{elec} à partir des valeurs présentes dans le tableau de la caractéristique intensité-tension d'une cellule de Graetzel et déterminer, à l'aide de cette relation, la puissance électrique cédée lorsque la tension vaut 0,4 V.
6. Dédire de cette étude expérimentale effectuée par Graetzel la valeur maximale du rendement de sa cellule. Commenter.

2^e partie : pourquoi imprégner de colorant le dioxyde de titane ?

L'intérêt de la cellule à colorant est à la fois économique et écologique, puisque l'élément silicium, couramment utilisé dans les cellules photovoltaïques, est remplacé par le dioxyde de titane TiO_2 , moins onéreux, plus abondant et nécessitant moins de traitements polluants. C'est un semi-conducteur qui, lorsqu'il est en contact avec un électrolyte bien choisi, absorbe la lumière et génère de l'électricité, par un mécanisme qui ne sera pas étudié.

Le dioxyde de titane présente néanmoins un inconvénient : il ne peut absorber un photon que si celui-ci possède une énergie supérieure à 3,7 eV.

Données utiles :

- constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$;
- $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$;
- célérité de la lumière dans le vide ou dans l'air : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

7. Citer la relation entre longueur d'onde, célérité et fréquence. Déterminer à quelle condition sur sa longueur d'onde les photons d'un rayonnement peuvent être absorbés par le dioxyde de titane. Conclure en comparant aux ordres de grandeur des longueurs d'onde limites du spectre visible.

Pour pallier cet inconvénient du dioxyde de titane, ce dernier a été imprégné d'un colorant, ce qui donne à sa cellule le nom de « cellule à colorant ». L'un d'eux est le N3-dye (composé du ruthénium) dont le spectre d'absorption est reproduit ci-dessous.

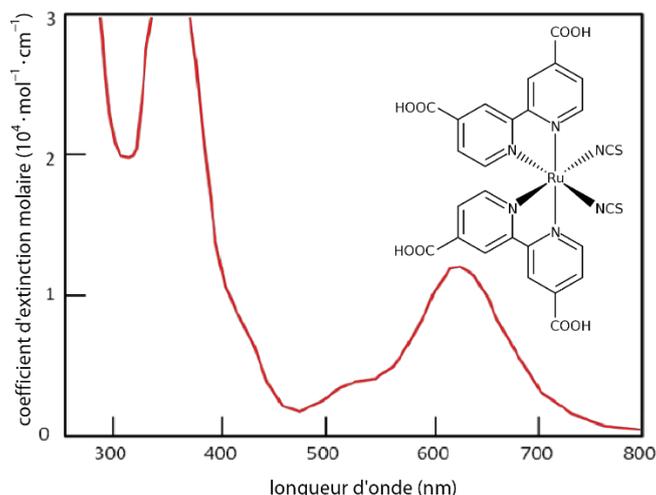


Illustration d'après Nazeeruddin et al. (2001), adapté de Hara et al. (2003).

8. Déterminer à quelle condition sur sa longueur d'onde les photons d'un rayonnement peuvent être absorbés par la « cellule à colorant » imprégné du N3-dye. Justifier l'intérêt de déposer un tel colorant sur le dioxyde de titane.

3^e partie : à propos de l'électrolyte

Malgré leurs nombreux avantages, l'industrialisation des cellules à colorant est encore freinée par des problèmes de stabilité, notamment celle de l'électrolyte qu'elles contiennent. L'électrolyte permet le transfert des ions d'une électrode à l'autre et la régénération du colorant dans son état stable.

L'électrolyte le plus couramment employé est une solution de diiode et d'ions iodure, espèces chimiques appartenant au couple oxydant-réducteur I_2/I^- . Cette partie propose d'analyser une expérience de laboratoire dont le but est de tester la stabilité de l'électrolyte.

Un électrolyte est considéré comme stable au sein d'une cellule de Graetzel si sa concentration ne diminue pas de plus de 2 % par an.

Afin de tester la stabilité de la solution aqueuse de diiode et d'ions iodure au sein de la cellule, le protocole suivant est mis en œuvre.

Préparation de l'électrolyte :

- l'électrolyte est préparé par dissolution de 0,150 g de diiode solide (I_2) dans une solution d'iodure de potassium, pour atteindre un volume de 500 mL de solution.

Utilisation au sein d'une cellule à colorant :

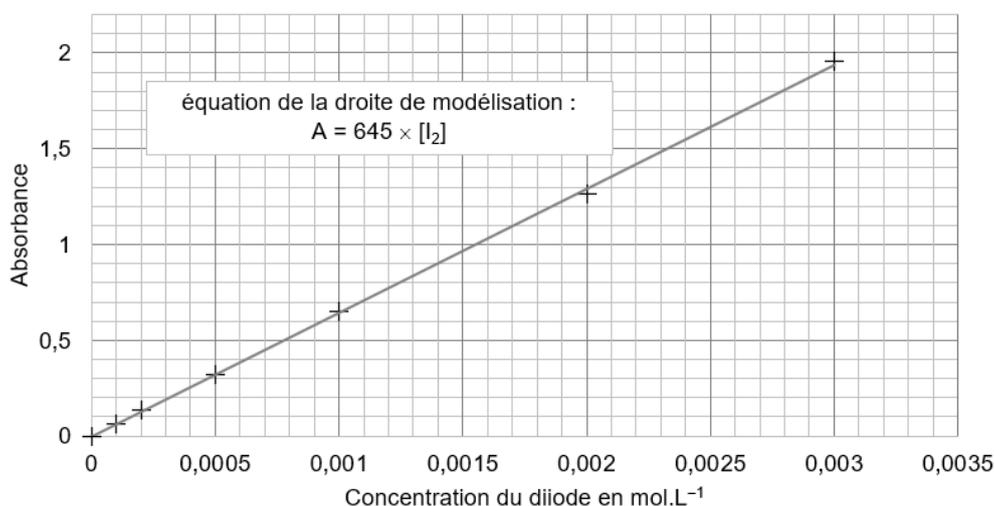
- cet électrolyte est alors utilisé dans une cellule de Graetzel ;
- cette cellule est mise en fonctionnement, soumise à de fortes températures et exposée à une lumière intense, conditions expérimentales reconstituant un an de fonctionnement normal de la cellule ;
- la cellule est alors démontée et un échantillon de l'électrolyte est prélevé.

Dosage de l'électrolyte :

- les absorbances de 7 solutions étalons, de concentrations connues en diiode, sont mesurées à une longueur d'onde de 470 nm. Leurs valeurs sont indiquées dans le tableau suivant :

Concentration en diiode des solutions étalons ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	$1,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-3}$
Absorbance mesurée	0	0,065	0,139	0,322	0,652	1,263	1,955

- l'évolution de l'absorbance des solutions étalons en fonction de leur concentration est représentée graphiquement et modélisée mathématiquement :



- l'absorbance de l'échantillon d'électrolyte prélevé dans la cellule, après sa mise en fonctionnement, est mesurée à la même longueur d'onde que les solutions étalons. La valeur mesurée vaut : $A = 0,680$.

Donnée : masse molaire du diiode : $M = 253,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

9. Déterminer la valeur de la concentration initiale en quantité de matière C_0 de diiode dissous dans l'électrolyte utilisé pour fabriquer la cellule.
10. L'électrolyte testé peut-il être considéré comme suffisamment stable pour être utilisé dans la cellule de Graetzl ?

La démarche suivie sera explicitée. Toute prise d'initiative pertinente, même inaboutie, sera valorisée.