

Devoir surveillé 5 – Niveau CCINP

L'emploi des calculatrices personnelles est interdit.

Instructions générales

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction. 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 encadrés et non justifiés ne seront pas pris en compte.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.

Le candidat prendra soin de bien numéroter les questions et d'y répondre dans l'ordre sur sa copie.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

ATTENTION : - Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.
- Ne pas utiliser de correcteur.

Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.

Données pour l'ensemble des problèmesConstantes physiques :

Permittivité diélectrique du vide : $\varepsilon_0 = \frac{1}{36\pi 10^9} F.m^{-1}$

Perméabilité diélectrique du vide : $\mu_0 = 4\pi 10^{-7} H.m^{-1}$

Constante de Faraday : $F = 9,65.10^4 C$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}$

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00.10^8 m.s^{-1}$

Masses molaires :

Hydrogène	$M(H) = 1,0 g.mol^{-1}$
Carbone	$M(C) = 12 g.mol^{-1}$
Oxygène	$M(O) = 16 g.mol^{-1}$
Tétrahydrate de chlorure de manganèse	$M(MnCl_2, 4 H_2O) = 198 g.mol^{-1}$
Iodure de potassium	$M(KI) = 166 g.mol^{-1}$

Données thermodynamiques à 298 K :

Produit ionique de l'eau	$K_e = 10^{-14}$
Produit de solubilité de l'hydroxyde de manganèse	$K_s(Mn(OH)_3) = 10^{-35,6}$

Potentiels standards :

Potentiel standard du couple $Zn^{2+} / Zn_{(s)}$	$E^0(Zn^{2+} / Zn_{(s)}) = -0,76 V$
Potentiel standard du couple $Cu^{2+} / Cu_{(s)}$	$E^0(Cu^{2+} / Cu_{(s)}) = 0,34 V$
Potentiel standard du couple $O_{2,(g)} / H_2O_{(l)}$	$E^0_{O_{2,(g)} / H_2O_{(l)}} = 1,23 V$
Potentiel standard du couple $H_2O_{(l)} / H_{2,(g)}$	$E^0_{H_2O_{(l)} / H_{2,(g)}} = 0,00 V$
Potentiel standard du couple $I_{2(aq)} / I_{(aq)}^-$	$E^0_{I_{2(aq)} / I_{(aq)}^-} = 0,62 V$
Potentiel standard du couple $S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$	$E^0_{S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}} = 0,08 V$

Enthalpies standard de formation et Entropies molaires standard à 298 K :

	$H_2O_{(l)}$	$CH_{4(g)}$	$H_{2(g)}$	$CO_{2(g)}$
$\Delta_f H^0 (kJ.mol^{-1})$	-286	-75		-394
$S_m^0 (J.mol^{-1}.K^{-1})$	70	186	131	214

Théorème de Stokes :

Soit une surface ouverte S s'appuyant sur un contour fermé C dans une région de l'espace V où est défini un champ de vecteur $\vec{a}$, alors :

$$\oint_C \vec{a} \cdot d\vec{l} = \iint_S \overrightarrow{\text{rot}}(\vec{a}) \cdot d\vec{S}$$

Théorème d'Ostrogradsky :

Soit une surface fermée S limitant un volume fini V à l'intérieur duquel est défini un champ de vecteur $\vec{a}$. Si les dérivées partielles de $\vec{a}$ sont bornées dans V alors :

$$\oiint_S \vec{a} \cdot d\vec{S} = \iiint_V (\text{div} \vec{a}) dV$$

Identité vectorielle :

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{a})) = \overrightarrow{\text{grad}}(\text{div}(\vec{a})) - \vec{\Delta}(\vec{a})$$

Base lunaire

A quoi ressemblera la future base lunaire de la Nasa ?

Des habitations permanentes ne sont pas attendues sur la surface de la Lune avant 2030. Mais les entreprises redoublent déjà d'efforts pour être de la partie.

Si la Nasa veut retourner sur la Lune, cette fois, c'est pour y rester. Avec son programme Artémis, l'agence spatiale américaine entend installer pour la première fois l'humanité sur un autre astre que la Terre. Mais construire une base lunaire n'est pas une mince affaire. Electricité, véhicules, habitats... l'industrie spatiale est déjà à pied d'oeuvre pour développer les technologies nécessaires.

[...]

"La première étape, ce sont les communications", dit à l'AFP Joe Landon, patron de Crescent Space, une toute nouvelle filiale de Lockheed Martin dédiée aux services lunaires. "Pensez à un déménagement dans un nouvel appartement : la première chose à faire, c'est brancher son téléphone et internet."

[...]

Enfin, il faudra aux astronautes une maison. La Nasa a attribué un contrat de 57,2 millions de dollars à l'entreprise texane ICON, spécialisée dans l'impression en 3D, pour développer la technologie nécessaire à la construction sur la Lune de routes, pistes d'atterrissage et habitations. Le sol lunaire doit être utilisé comme matériau.

[...]

Sur le très long terme, toute l'idée d'Artémis est de préparer des missions bien plus lointaines. Et de transformer la base lunaire en base martienne. Kirk Shireman le confirme : *"Quel que soit l'argent que nous devons dépenser pour développer ces systèmes sur la Lune, nous voulons qu'ils soient applicables pour aller sur Mars."*

Document 1. Sciences et Avenir avec AFP le 04.05.2023 à 04h53, mis à jour le 04.05.2023 à 10h16

https://www.sciencesetavenir.fr/espace/systeme-solaire/a-quoi-ressemblera-la-future-base-lunaire-de-la-nasa_171096

I) La communication

Les communications actuelles entre rovers spatiaux et la Terre s'effectuent via deux antennes à 8 GHz mais aussi avec les sondes orbitales, appelées orbiters et situées en orbite de l'astre. Ces sondes orbitales transmettent les données reçues à la Terre lorsque celle-ci est dans le champ de leur antenne. Ainsi, les rovers économisent de l'énergie.

I.1) Etablissement d'un courant oscillant

Bien que la technologie ait évolué considérablement dans ce domaine, historiquement, l'émission et la réception d'ondes ont été possibles grâce à l'association de simples dipôles passifs.

Avant transmission des signaux, il est nécessaire d'étudier l'alimentation de l'antenne émettrice. Même si les circuits utilisés dans la réalité sont plus élaborés, historiquement, on a pu obtenir un courant oscillant grâce à un circuit comprenant une bobine et un condensateur. La tension aux bornes de ce dernier pourra alimenter une antenne émettrice. C'est dans ce contexte que nous étudierons ces dipôles.

On considère ici un circuit RLC schématisé en Figure 1. Le condensateur est initialement déchargé et le circuit est alimenté par une source de tension continue notée E .

On considérera les valeurs suivantes : $R = 2,0 \text{ k}\Omega$, $C = 10 \text{ nF}$ et $L = 40 \text{ mH}$.

À $t = 0$, on ferme l'interrupteur.

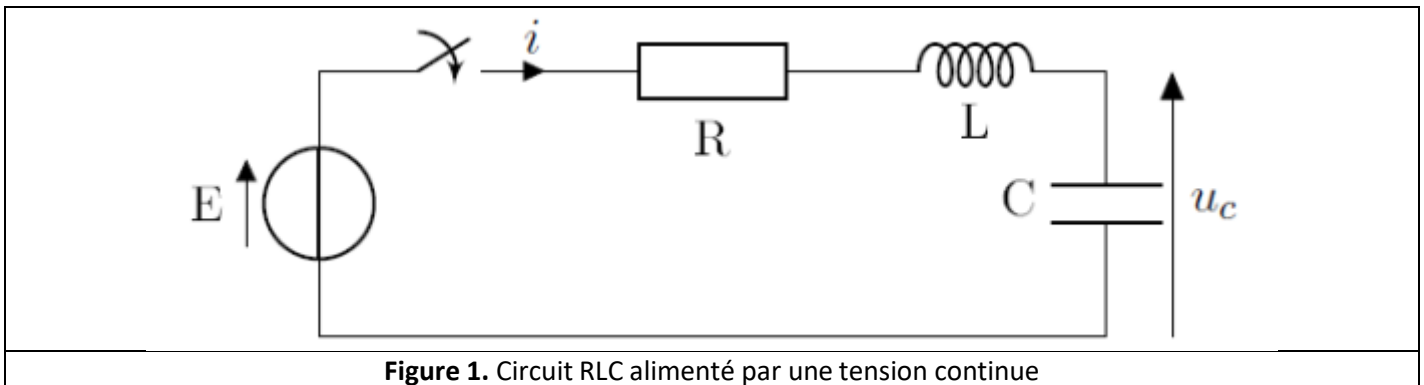


Figure 1. Circuit RLC alimenté par une tension continue

- 1) Déterminer la tension aux bornes du condensateur $u_c(0^+)$ et l'intensité dans le circuit $i(0^+)$ juste après la fermeture de l'interrupteur. Justifier.
- 2) Établir l'équation différentielle vérifiée par la tension aux bornes du condensateur $u_c(t)$.
- 3) En écrivant cette équation sous la forme canonique :

$$\frac{d^2 u_c}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{du_c}{dt} + \omega_0^2 u_c = \omega_0^2 E$$

en déduire l'expression de la pulsation propre ω_0 et du facteur de qualité Q .

- 4) Déterminer la valeur de la fréquence propre f_0 . Faire l'application numérique à un chiffre significatif (faire l'approximation $\pi \approx 3$).
- 5) Déterminer la valeur du facteur de qualité Q . Préciser le régime d'oscillation associé à cette valeur.

On remplace la source de tension continue par une source de tension sinusoïdale $e(t) = E \cos(\omega t)$ où ω désigne la pulsation (Figure 2).

- 6) Sachant que l'impédance équivalente à une association en série des dipôles R et L est donnée par : $\underline{Z} = R + jL\omega$, déterminer l'expression de l'impédance équivalente $\underline{Z}_{eq}$ à l'association en série des trois dipôles R, L et C .
- 7) Sachant que l'intensité dans le circuit s'écrit $i(t) = I \cos(\omega t + \varphi)$ où φ désigne la phase à l'origine, donner l'écriture complexe de la tension aux bornes du générateur $\underline{e}(t)$ et de l'intensité dans le circuit $\underline{i}(t)$.
- 8) Déterminer, grâce aux questions précédentes, l'expression de l'amplitude de l'intensité I en fonction de E, R, L, C et de ω .
- 9) En déduire l'expression de la fréquence d'oscillation pour laquelle l'amplitude de l'intensité I qui alimente l'antenne sera maximale. Donner alors l'expression de cette intensité maximale $I_{\max}$ en fonction de E et de R .

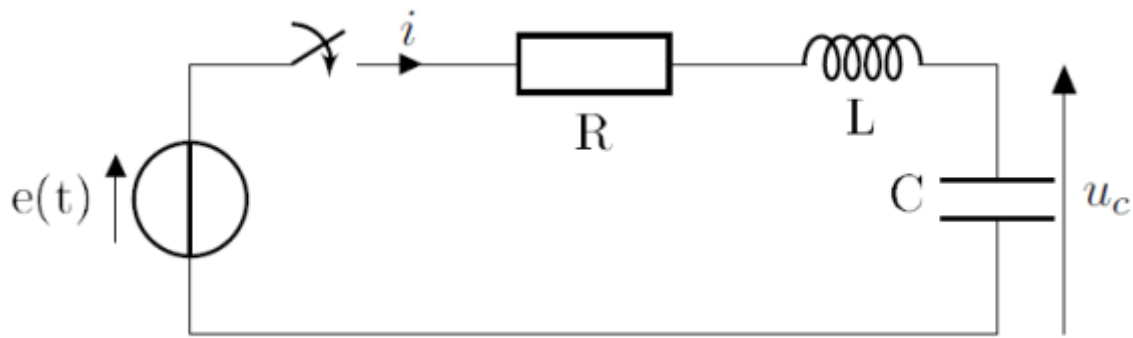


Figure 2. Circuit RLC alimenté par une tension variable

Plutôt que de rajouter une source de tension sinusoïdale, on peut aussi créer un circuit oscillant en annulant la résistance du circuit. Ceci est possible grâce au circuit présenté en Figure 3.

10) Montrer que pour un ALI parfait en régime linéaire, on obtient la relation suivante entre la tension d'entrée V_e et le courant d'entrée I_e :

$$I_e = -\frac{V_e}{R'}$$

On exprimera R' en fonction de R_1 , R_2 et R_3 .

11) Si on branche ce circuit en série avec le circuit RLC précédent (sans alimentation), quelle doit-être la valeur de R' pour obtenir des oscillations sinusoïdales ? Comment est alors modifiée l'équation différentielle vérifiée par $u_c(t)$? Quelle sera la fréquence d'oscillation ?

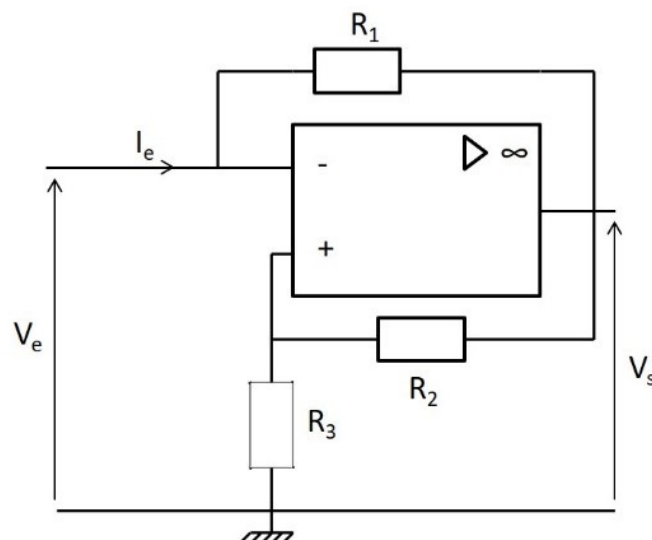


Figure 3. Dipôle à résistance négative

I.2) Propagation des ondes radio

On considère la propagation des ondes radio entre Mars et la Terre, dans le vide interstellaire. Une onde électromagnétique est caractérisée par un vecteur propagation $\vec{k}$, un champ électrique $\vec{E}$ et un champ magnétique $\vec{B}$.

12) Rappeler les équations de Maxwell dans le vide, en l'absence de charge et courant.

13) Retrouver l'équation de propagation :

$$\Delta \vec{E} - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \vec{0}$$

14) Donner l'autre nom de cette équation. Citer précisément un exemple d'ondes autres qu'électromagnétiques suivant cette même équation de propagation.

Le champ électrique exprimé dans la base cartésienne $(\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$, s'écrit : $\vec{E} = E_0 \cos(\omega t - ky) \vec{u}_x$

15) Retrouver la relation de dispersion $k = \omega/c$. Préciser l'expression de la célérité c de l'onde en fonction de μ_0 et ε_0 .

16) Cette onde est-elle progressive ? Justifier. Donner, le cas échéant, la direction et le sens de propagation de cette onde.

17) Écrire l'expression du vecteur $\vec{k}$ en fonction de la longueur d'onde λ et des vecteurs de la base.

18) Cette onde est-elle plane ? Justifier.

19) Quel est le type de polarisation ? Préciser son éventuelle direction.

20) À partir d'une équation de Maxwell, démontrer que $\vec{k}$, $\vec{E}$ et $\vec{B}$ forment un trièdre droit direct.

21) Retrouver l'expression du champ magnétique :

$$\vec{B} = -\frac{E_0}{c} \cos(\omega t - ky) \vec{u}_z$$

22) Déterminer l'expression du vecteur de Poynting $\vec{\pi}$, après avoir rappelé sa signification et l'unité de sa norme.

La puissance de l'antenne émettrice du rover est $P_e = 10 \text{ W}$. Le gain G_e de cette antenne est 1 000, tout comme le gain G_r à la réception. Le rapport entre puissance reçue P_r et puissance émise P_e est donné par :

$$\frac{P_r}{P_e} = \frac{S_r}{S} G_e \quad (1)$$

avec $S = 4\pi d^2$ et $S_r = \frac{\lambda^2}{4\pi} G_r$, d la longueur d'onde d'émission de l'antenne émettant à 8,0 GHz.

23) Justifier que la puissance reçue décroît en $1/d^2$ dans l'expression (1).

24) Déterminer l'ordre de grandeur de la puissance P_r reçue par l'antenne terrestre. Commenter.

II) Production d'air et d'eau

Aides aux calculs :

$\exp\left(\frac{2,12 \cdot 10^5}{8,31 \times 298}\right) = 1,7 \cdot 10^{37}$	$7,50 \times 8,31 \times 2,93 = 18,3$	$2 \times 9,65 \times 1,1 = 21,2$
$\frac{35,6}{3} = 11,9$	$3,75 \times 3,2 = 12$	

II.1) MOXIE

MOXIE (ou Mars Oxygen ISRU Experiment, littéralement "expérience d'utilisation *in situ* des ressources en oxygène de Mars"), est un instrument du rover Perseverance. Il est destiné à démontrer la faisabilité de la production de dioxygène par électrolyse à oxyde solide, appelée SOEC en anglais, du dioxyde de carbone qui constitue 95 % de l'atmosphère martienne. Le 20 avril 2021, MOXIE a produit un total de 5,4 g de dioxygène en une heure, ce qui peut permettre à un astronaute de respirer normalement pendant une dizaine de minutes. MOXIE aspire, compresse et chauffe les gaz atmosphériques martiens au travers d'un filtre, d'un compresseur à spirale et d'éléments chauffants isolés thermiquement, puis scinde le dioxyde de carbone CO_2 en dioxygène O_2 et monoxyde de carbone CO par électrolyse à oxyde solide.

Une SOEC présente le fonctionnement inverse d'une pile à combustible à oxyde solide, appelée SOFC. Nous commencerons par l'étude d'une pile électrochimique classique pour comprendre le principe de fonctionnement de la pile à combustible, puis du module d'électrolyse MOXIE.

La pile classique considérée est constituée de demi-piles séparées par un pont salin : une électrode de zinc solide plongeant dans une solution ionique contenant les ions $Zn_{(aq)}^{2+}$ et une électrode de cuivre solide plongeant dans une solution ionique contenant les ions $Cu_{(aq)}^{2+}$. Les deux solutions sont de même concentration c au début du fonctionnement de la pile.

- 25) Réaliser un schéma de la pile électrochimique classique précédente.
- 26) Écrire les demi-équations se produisant à l'anode et à la cathode en précisant à chaque fois s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.
- 27) Indiquer le sens de circulation et la nature des porteurs de charge dans les fils électriques.
- 28) Quelle est la nature des porteurs de charge dans le pont salin ? Préciser le rôle de ce pont.
- 29) Déterminer la valeur de la tension à vide de la pile, e_{vide} . La comparer à sa valeur standard, e_{vide}^0 . Commenter.
- 30) En déduire la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction, $\Delta_r G^0$, puis de la constante d'équilibre K^0 . Conclure.

La pile à combustible considérée est alimentée en dihydrogène gazeux $H_{2(g)}$ et dioxygène gazeux $O_{2(g)}$. Les couples oxydo-réducteurs sont : $H_{(aq)}^+/H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$. Le cœur de la pile est composé de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte.

- 31) Le réactif oxydé est appelé le combustible de la pile. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible ?
- 32) Écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction.
- 33) Écrire les formules de Nernst associées à ces deux couples (on considérera un fonctionnement à la température ambiante de 298 K).
- 34) En déduire l'expression de la force électromotrice de cette pile dans le cas où les pressions partielles en gaz sont égales à 1 bar.

Une variante de la pile à combustible étudiée (Figure 4) est une pile à oxydes solides (SOFC en anglais), dans laquelle les ions oxyde O^{2-} migrent de la cathode alimentée en air vers l'anode alimentée en dihydrogène et où l'eau est produite. Une telle pile à combustible de type SOFC utilise comme oxyde solide la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ en anglais) correspondant à une substitution partielle d'ion zirconium par des ions yttrium dans l'oxyde ZrO_2 .

35) Établir la correspondance entre les huit numéros du schéma de la Figure 3 et la liste suivante : $H_{2(g)}$, air (dont $O_{2(g)}$), O^{2-} , électrons, anode, cathode, $H_2O_{(l)}$ + $H_{2(g)}$, air appauvri.

36) La cathode constitue-t-elle le pôle positif ou négatif ? Justifier.

Dans un véhicule motorisé fonctionnant grâce à une pile à combustible, on estime à 1,5 kg la masse de dihydrogène nécessaire pour parcourir 250 km.

37) En considérant le dihydrogène comme un gaz parfait, calculer la quantité de matière de dihydrogène correspondant à cette masse, puis le volume occupé par cette quantité de gaz à 20°C sous pression atmosphérique ($P_{atm} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$). Commenter la valeur obtenue.

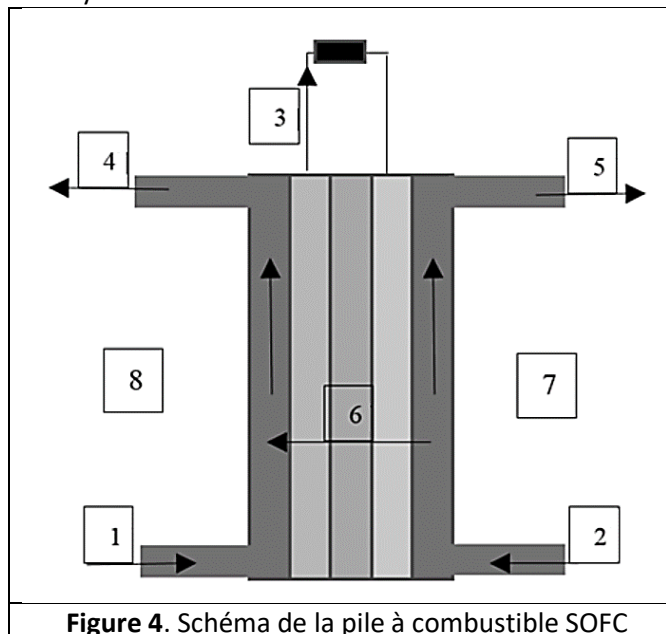


Figure 4. Schéma de la pile à combustible SOFC

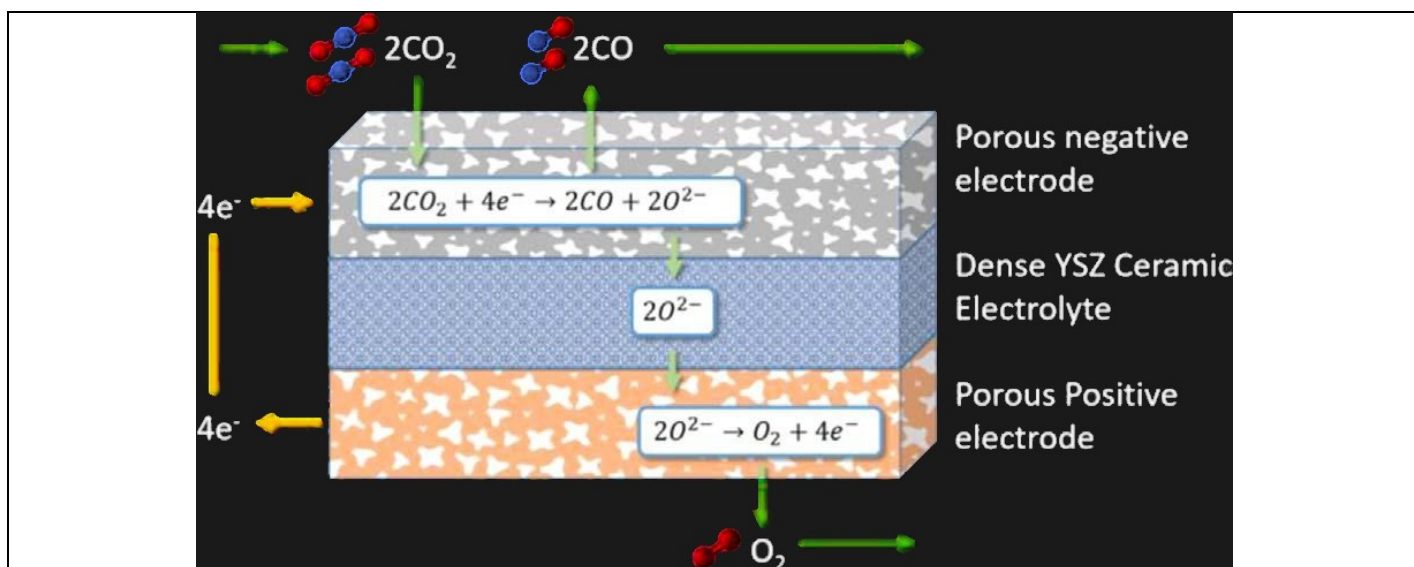
Il est à noter qu'aucune connaissance sur l'électrolyse n'est nécessaire pour répondre aux questions suivantes.

On considère maintenant l'électrolyse de l'eau $H_2O_{(l)}$ qui correspond à la réaction inverse, c'est-à-dire à la formation par voie électrochimique d' $H_{2(g)}$, ainsi que d' $O_{2(g)}$, par l'application d'un courant électrique au travers de deux électrodes séparées par un électrolyte.

38) Donner l'équation de la réaction d'électrolyse de l'eau.

39) À partir du Document 2, écrire l'équation de la réaction bilan de l'électrolyseur utilisant le CO_2 de l'atmosphère martienne.

40) Dans quel but l'électrolyse du dioxyde de carbone peut-elle être mise en œuvre sur Mars ou dans la station spatiale internationale ?



YSZ désigne l'oxyde de zircone stabilisé à l'yttrium (substitution partielle d'ions zirconium par des ions yttrium dans l'oxyde ZrO_2).

Document 2. Moxie

Source : Meyen, FE, Hecht, MH et Hoffman, JA (2016).

Modèle thermodynamique de l'expérience ISRU sur l'oxygène de Mars (MOXIE).

Acta Astronautica

Nous souhaitons maintenant déterminer si l'électrolyse du CO_2 doit être réalisée à basse ou haute température.

41) À partir du Document 3, expliquer qualitativement ce qui justifie de devoir effectuer l'électrolyse du CO_2 à haute température (800 °C).

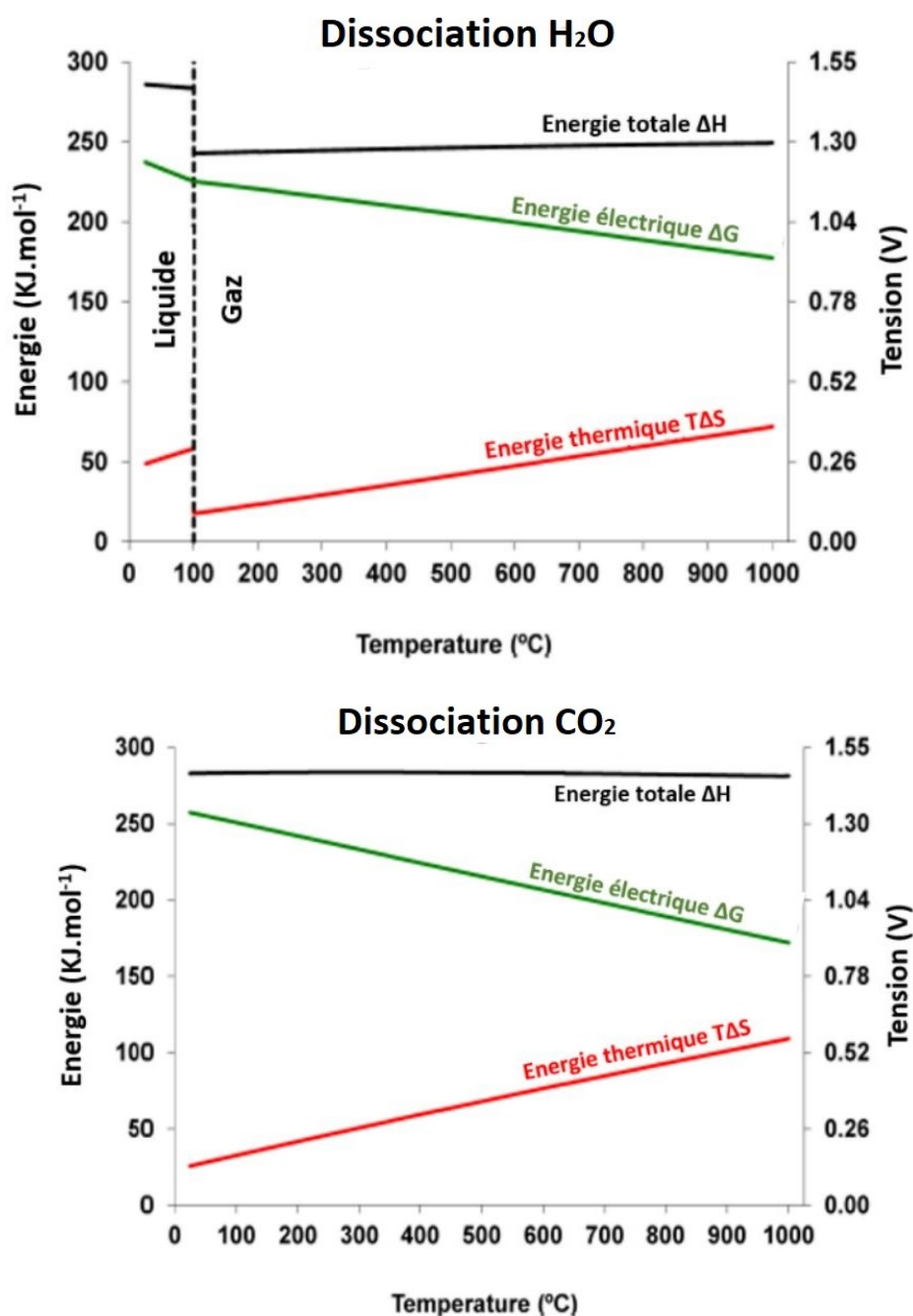
L'enthalpie molaire des réactions de dissociation de $H_2O_{(l)}$ et CO_2 correspond à l'énergie à apporter pour réaliser cette transformation pour une mole à température constante.

La variation d'enthalpie ΔH de cette réaction électrochimique est composée de deux termes :

- l'un ΔG , appelé variation d'enthalpie libre, qui correspond à l'énergie électrique nécessaire ;
- et l'autre $T\Delta S$ la partie entropique, qui correspond à l'énergie thermique nécessaire.

Ainsi $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$

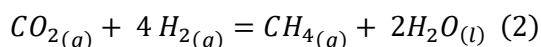
Leur variation en fonction de la température est donnée sur la figure suivante pour les deux réactions d'électrolyse précédemment étudiées.



Document 3. Évolution des énergies totales, électrique et thermique en fonction de la température pour l'électrolyse de $H_2O_{(l)}$ (figure du haut) et de CO_2 (figure du bas).

II.2) Production d'eau

Les générateurs de dioxygène d'une station spatiale produisent le dioxygène O_2 par électrolyse de l'eau $H_2O_{(l)}$, ce qui libère du dihydrogène $H_{2(g)}$. Par la suite, la respiration des astronautes convertit ce dioxygène en dioxyde de carbone CO_2 . Le dihydrogène $H_{2(g)}$ et le dioxyde de carbone CO_2 peuvent être utilisés pour former de l'eau suivant la réaction de Sabatier.



42) Exprimer l'enthalpie standard de réaction à 298 K de la réaction (2), puis calculer sa valeur.

43) En justifiant, préciser l'influence sur cet équilibre d'une augmentation de température à pression constante.

44) En justifiant, préciser l'influence sur cet équilibre d'une augmentation de pression totale à température constante.

II.3) Analyse de l'eau

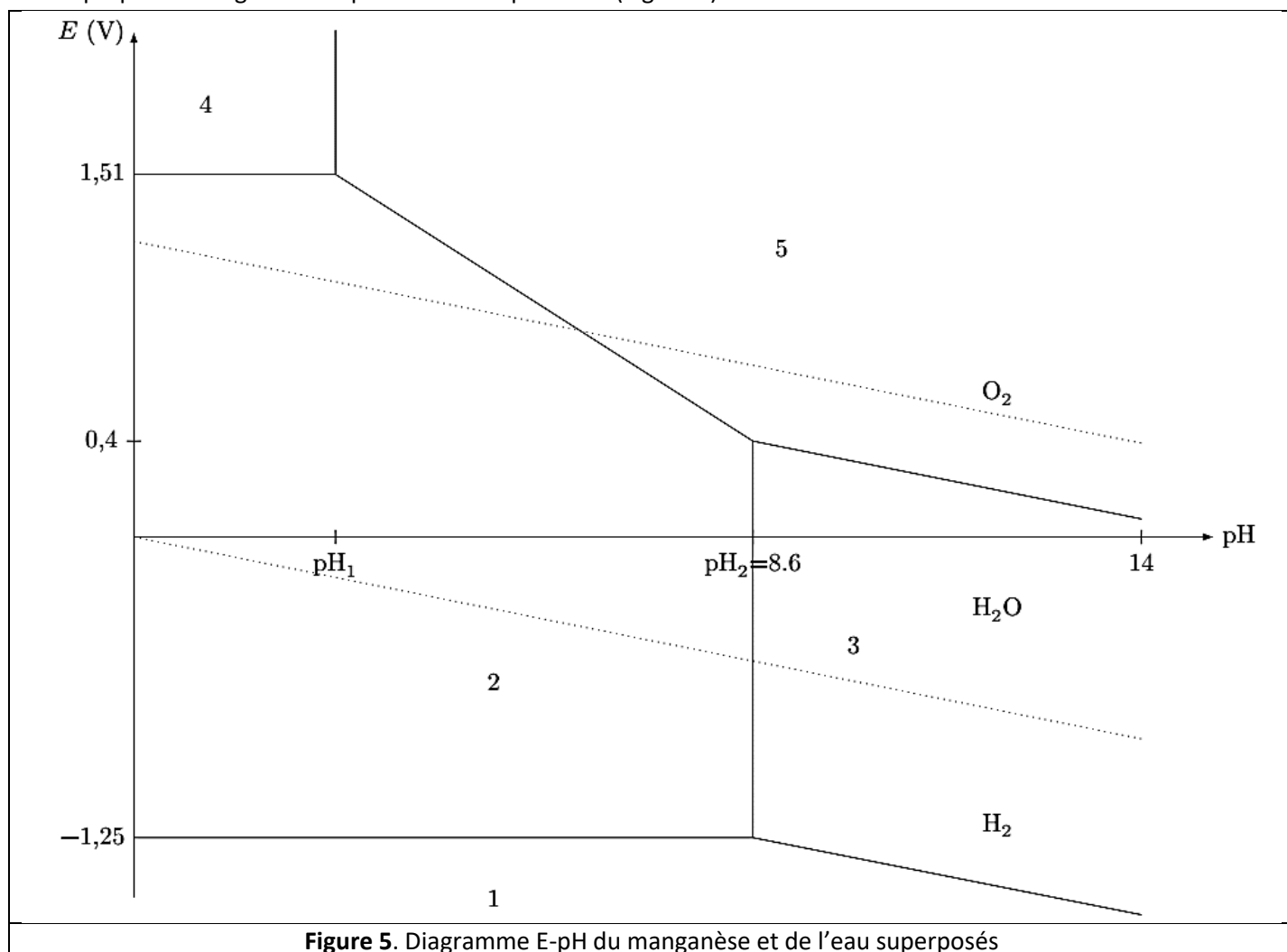
La solubilité du dioxygène O_2 dans l'eau dépend de la valeur de la pression partielle de O_2 au-dessus de l'eau ainsi que de celle de la température. Le dioxygène dissout O_2 est en permanence consommé par les systèmes chimiques et biologiques. La concentration en dioxygène O_2 dissout est un indicateur de qualité de l'eau. Une eau ne peut servir en irrigation que si la concentration massique en dioxygène dissout est supérieure à $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

A. Diagramme E-pH du manganèse

On donne le diagramme potentiel-pH du manganèse à 298 K pour une concentration molaire totale en espèces dissoutes de $c_T = 1.10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On ne considère que les espèces $Mn_{(s)}$, $Mn_{(aq)}^{2+}$, $Mn_{(aq)}^{3+}$, $Mn(OH)_{2(s)}$, $Mn(OH)_{3(s)}$.

On superpose le diagramme E-pH de l'eau en pointillés (Figure 5).



45) Associer chaque domaine aux espèces chimiques du manganèse en justifiant.

46) Calculer le pH de début d'apparition du précipité $Mn(OH)_3(s)$.

47) Écrire les demi-équations électroniques associées aux couples de l'eau $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$ et $H_2O_{(l)}/H_{2(g)}$. En déduire les équations des droites $E_{O_{2(g)}/H_2O_{(l)}}$ et $E_{H_2O_{(l)}/H_{2(g)}}$. On suppose qu'aux différentes frontières la pression partielle des gaz est égale à 1 bar.

48) Retrouver la valeur de la pente de la droite frontière séparant le couple $Mn(OH)_3(s)/Mn(OH)_2(s)$.

49) Déduire par lecture graphique, le potentiel standard $E_{Mn_{(aq)}^{2+}/Mn_{(s)}}^0$ du couple $Mn_{(aq)}^{2+}/Mn_{(s)}$.

50) Discuter de la stabilité dans l'eau des espèces dérivant du manganèse en fonction du pH.

B. Dosage du dioxygène dissout dans l'eau par la méthode de Winkler

Le dosage s'effectue en 3 étapes.

Première étape

- Remplir une fiole jaugée de volume $V = 250\text{ mL}$ de l'échantillon d'eau à analyser.
- Ajouter des pastilles de soude.
- Ajouter 2,00 g de chlorure de manganèse hydraté ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$).
- Boucher la fiole sans emprisonner d'air et la maintenir sous agitation magnétique jusqu'à la dissolution complète des réactifs.
- Agiter 30 minutes.
- Observer l'apparition d'un précipité brun de $Mn(OH)_3(s)$.

51) Écrire l'équation de réaction modélisant la transformation chimique entre les ions manganèse II, Mn^{2+} , et les ions hydroxyde, OH^- .

En supposant cette réaction totale et en dressant son tableau d'avancement, relier la quantité de matière finale en produit à la quantité de matière initiale, $n_{0,1}$, en Mn^{2+} .

52) Écrire l'équation de réaction modélisant la transformation chimique entre le composé obtenu et le dioxygène dissout $O_{2(g)}$

En expliquant pourquoi cette réaction peut être considérée comme totale et en dressant son tableau d'avancement, faire apparaître les quantités de matière finales de tous les constituants.

On nommera $\xi_{f,2}$ l'avancement final.

Deuxième étape

- Acidifier l'échantillon jusqu'à pH = 1,5 avec de l'acide chlorhydrique concentré HCl.
- Ajouter 3,0 g d'iodure de potassium (K^+, I^-).
- Observer l'apparition d'une solution limpide orangée.

53) Écrire l'équation de réaction modélisant la dissolution du précipité de $Mn(OH)_3(s)$ en milieu acide.

En supposant cette réaction totale et en dressant son tableau d'avancement, exprimer la quantité de matière finale en $Mn_{(aq)}^{3+}$ en fonction de $\xi_{f,2}$.

54) Écrire l'équation de réaction modélisant la réaction d'oxydoréduction entre les ions $Mn_{(aq)}^{3+}$ et $I_{(aq)}^-$ à pH = 1,5 pour former $Mn_{(aq)}^{2+}$ et $I_{2(aq)}$.

En expliquant pourquoi cette réaction peut être considérée comme totale et en dressant son tableau d'avancement, exprimer les quantités de matière finales de tous les constituants en fonction de $\xi_{f,2}$.

Troisième étape

- Prélever un volume $V_0 = 50 \text{ mL}$ de la solution obtenue.
- Doser cette solution par une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $C_1 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

55) Écrire l'équation de réaction support du titrage entre les ions thiosulfates $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et le diiode I_2 pour former $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ et I^- .

En expliquant pourquoi cette réaction doit être considérée comme totale et en dressant son tableau d'avancement, trouver une relation à l'équivalence entre les quantités de matière initiales en $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et I_2 .

56) On repère l'équivalence par un ajout de volume équivalent $V_{eq} = 5,0 \text{ mL}$ de thiosulfate de sodium. Montrer que la concentration molaire en dioxygène dissout C_{O_2} s'écrit :

$$C_{\text{O}_2} = \frac{C_1 V_{eq}}{4V_0}$$

57) En déduire la concentration massique c_{O_2} en dioxygène dissout dans l'échantillon. Conclure quant à son utilisation en irrigation.

Simulation de Monte-Carlo

On souhaite dans cette sous-partie évaluer, grâce à la méthode de Monte-Carlo, la valeur moyenne de la concentration massique c_{O_2} ainsi que l'écart-type associé.

La Figure 5 donne une partie du programme Python pour réaliser la simulation de Monte-Carlo.

Le programme complété permet d'obtenir le résultat de la Figure 6.

Le Tableau 1 précise les données correspondant à l'expérience réalisée.

58) Compléter les lignes 11, 12 et 17 sur votre copie.

59) Déduire de la simulation de Monte-Carlo une écriture du résultat pour la concentration massique en dioxygène dissout c_{O_2} .

```

1  # Importation des bibliothèques
2  import numpy as np
3  import numpy.random as rd
4  import matplotlib.pyplot as plt

5  # Entrée des données du problème
6  M02 = 32.0    #g/mol
7  Veq = 5.0     # en mL
8  u_Veq = 0.05  # en mL
9  V0 = 50.0     # en mL
10 u_V0 = 0.02   # en mL

11 # À compléter
12 # À compléter

13 # Simulation de N = 10000 Titrages par la méthode Monte-Carlo

14 N = 10000     # nombre de tirages à réaliser
15 Veq_sim = Veq + rd.normal(0,u_Veq, N)    # simulation des valeurs de Veq
16 V0_sim = V0 + rd.normal(0,u_V0,N)        # simulation des valeurs de V0
17 # Simulation sur C1 à compléter

18 c02_sim = C1_sim*Veq_sim * M02 / (4 * V0_sim)    # simulation des valeurs de c02

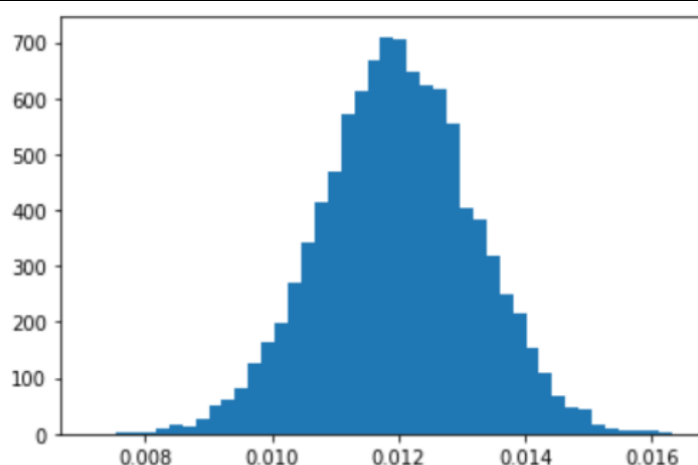
19 # Représentation de l'histogramme
20 plt.hist(C02_sim, bins='rice')
21 plt.show()

22 ## Analyse statistique des résultats de la simulation MC

23 c02_moy = np.average(c02_sim)    # Calcul de la valeur moyenne de c02_sim
24 u_c02 = np.std(c02_sim,ddof=1)    # Ecart-type de c02_sim
25 print(c02_moy, '\n', u_c02)      #Afficher les valeurs de c02_moy et u_c02

```

Figure 5. Programme Python



0.011986168775442464

0.0012094679234147948

Grandeurs	V_{eq}	V_0	C_1
Valeurs	5,00 mL	50,0 mL	$1,50 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Incertitude-type	0,050 mL	0,020 mL	$1,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Figure 6. Résultat en sortie du programme

Tableau 1