

Exercice 1. DES PILES HISTORIQUES (5 points) _ 22-PYCJ2ME1

Mots-clés : fonctionnement d'une pile

Le physicien italien Alessandro Volta a créé la première pile en 1799 ; elle était formée d'un empilement de disques métalliques. Quarante ans plus tard, le chimiste anglais John Daniell propose un nouveau type de pile permettant de pallier certains défauts de la pile Volta. L'objectif de cet exercice est d'étudier le fonctionnement de ces deux piles.

1. Étude de la pile Volta

Une pile Volta est réalisée en empilant successivement des « cellules élémentaires » (Figure 1). Chaque cellule élémentaire est constituée d'une rondelle de cuivre, d'une rondelle de matériau absorbant imbibé de solution aqueuse contenant des ions et d'une rondelle de zinc (Figure 2).



Figure 1. Photographie d'une pile Volta
Source : Wikipédia

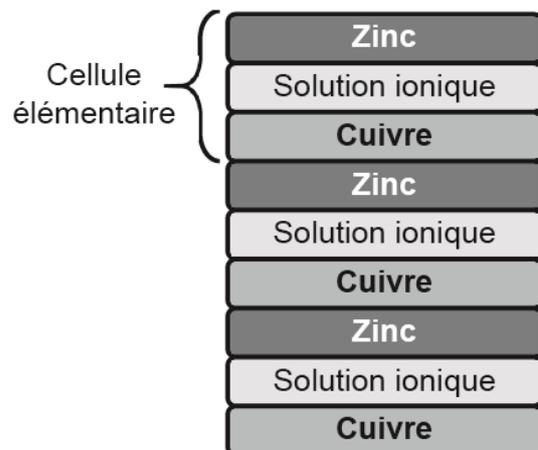


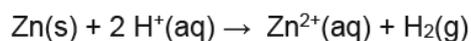
Figure 2. Schéma simplifié en coupe d'une pile de Volta

Donnée :

- couples oxydant / réducteur mis en jeu dans la pile Volta : $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$, $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$.

Au laboratoire, on réalise une cellule élémentaire avec une rondelle de cuivre, une rondelle de feutre (sorte de tissu épais) imbibée d'une solution d'eau salée (les cations seront par la suite notés \oplus et les anions \ominus) et une rondelle de zinc. Lorsque la cellule est reliée à un conducteur ohmique de résistance d'une dizaine d'ohms, on observe un dégagement gazeux. Pour la suite, on considère que le cuivre est inerte, c'est-à-dire qu'il ne subit pas de transformation chimique.

Q1. Justifier que l'équation modélisant la transformation chimique ayant lieu lorsque la cellule débite s'écrit :



Q2. En déduire quelle électrode, parmi celle en zinc et celle en cuivre, joue le rôle de cathode. Justifier.

Q3. Compléter le schéma **EN ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE** en indiquant les pôles de la cellule, le mouvement des électrons, le mouvement des cations \oplus et des anions \ominus dans la rondelle de feutre et le sens conventionnel du courant d'intensité I .

On mesure la tension U aux bornes de cette cellule élémentaire en reliant la borne « V » du voltmètre à l'électrode de cuivre et la borne « COM » à l'électrode de zinc. On lit $U = 0,82 \text{ V}$.

Q4. Justifier la cohérence du signe de cette mesure avec les réponses données précédemment.

La tension délivrée par une cellule élémentaire étant trop faible pour certaines expériences, Volta a réalisé sa pile en associant plusieurs cellules élémentaires (Figure 3).

Au laboratoire, une reconstitution de cette superposition est réalisée à partir de plusieurs cellules élémentaires placées en série. Chaque cellule élémentaire est constituée d'une plaque de zinc et d'une plaque de cuivre plongeant dans un b cher contenant une centaine de millilitres d'eau salée.



Figure 3. Photographie du montage expérimental reconstituant la superposition de 16 cellules élémentaires

On souhaite étudier l'évolution de la tension électrique d livr e par l'ensemble des cellules en fonction du nombre de cellules constituant le système. Ainsi, on réalise plusieurs mesures de tension U aux bornes d'un ensemble de N cellules, associ es en série, en modifiant le nombre N de cellules. Les résultats sont donnés sur la figure 4.

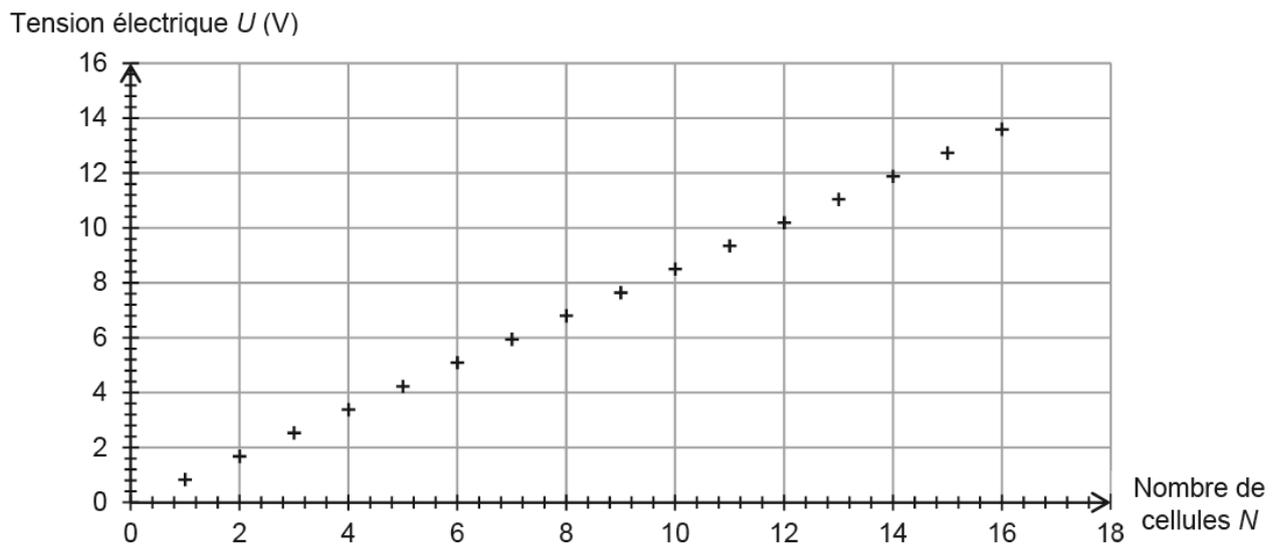


Figure 4. Graphique représentant la tension U en fonction du nombre N de cellules

Q5. Proposer une relation numérique entre la tension U et le nombre N de cellules.

Q6. En supposant que la relation précédente est valable quel que soit le nombre de cellules élémentaires mises en série, déterminer l'ordre de grandeur du nombre de cellules élémentaires nécessaires à l'obtention d'une tension d'une centaine de volts.

2. La pile Daniell

Le gaz qui se forme lors de l'utilisation de la pile Volta empêche la production d'un courant constant au cours du temps, nécessaire pour l'alimentation de certains appareils électriques, comme le télégraphe. Progressivement, la pile Daniell remplace les piles bas es sur le principe de Volta. Elles peuvent être associ es en série pour augmenter la tension globale d livr e.



Figure 5. Photographie d'une batterie de piles Daniell

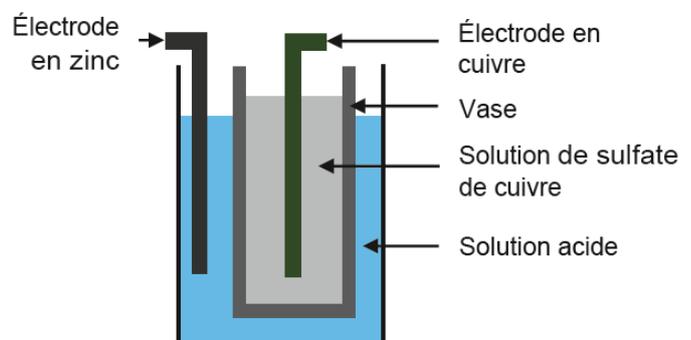
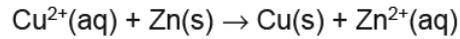


Figure 6. Schéma en coupe d'une pile Daniell

On peut schématiser une pile Daniell de la manière suivante :

- une électrode en cuivre plonge dans un volume $V = 100 \text{ mL}$ de solution aqueuse de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$; $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$) de concentration $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, cette solution étant elle-même contenue dans un vase poreux ;
- le vase poreux joue le rôle de pont salin ;
- le vase poreux plonge dans un b cher contenant une solution acide et une électrode de zinc de masse d'environ $m \approx 100 \text{ g}$.

L'équation modélisant la transformation chimique ayant lieu lorsque la pile Daniell débite un courant est :



Données :

- masse molaire du sulfate de cuivre CuSO_4 : $159,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- masse molaire du zinc Zn : $65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- charge électrique d'une mole d'électrons : $9,65 \times 10^4 \text{ C}$.

Q7. Montrer que l'ion Cu^{2+} est le réactif limitant dans la transformation consid r e.

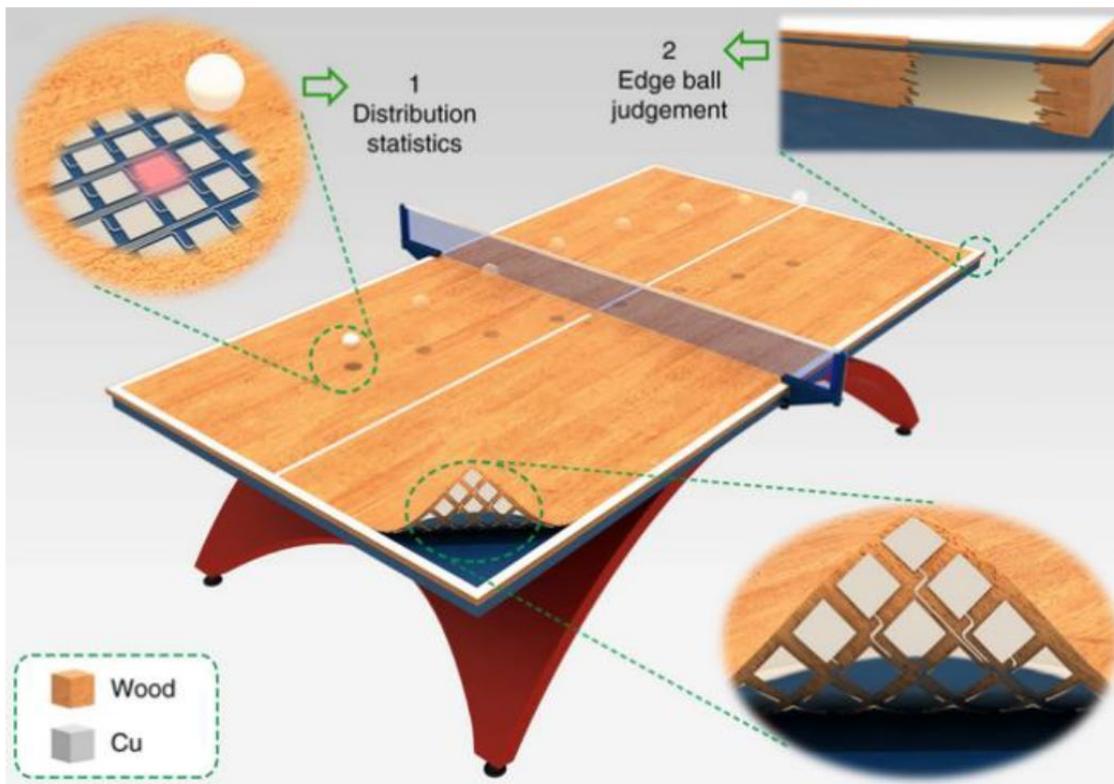
Q8. En supposant que la pile soit destin e à l'alimentation d'un appareil nécessitant un courant électrique d'intensité 20 mA , déterminer la valeur de la durée maximale de fonctionnement de la pile.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est  valu e et nécessite d'être correctement pr sent e.

Exercice 2. UNE TABLE DE TENNIS DE TABLE CONNECT E (5 points) _ 22-PYCJ1LR1

Mots-clés : mouvement dans un champ de pesanteur uniforme, énergie mécanique ; lecture d'un programme écrit en langage Python.

Des chercheurs ont développé une table de tennis de table connect e qui permet d'identifier les points de chute d'une balle et de déterminer sa vitesse lorsqu'elle touche la table. L'analyse des données peut être utilis e pour améliorer la performance des joueurs.

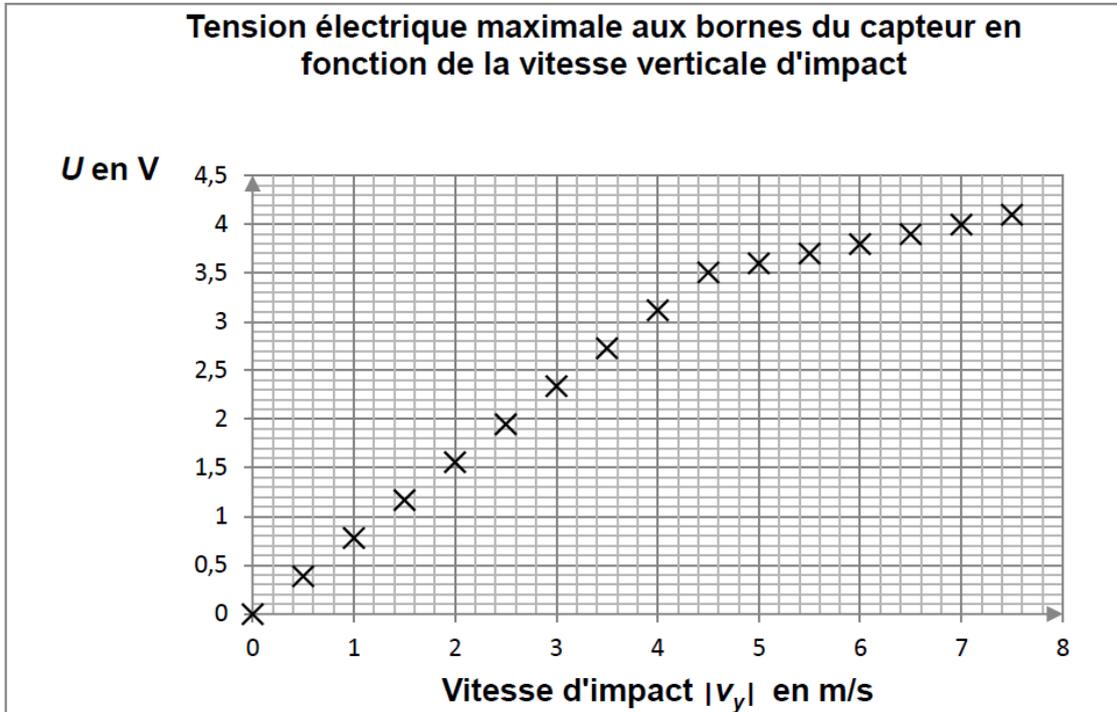


<https://www.nature.com/articles/s41467-019-13166-6>

Caractéristiques des capteurs de vitesse

La table connectée est équipée de capteurs qui convertissent les contraintes mécaniques reçues en tension électrique. Ces capteurs ont une surface sensible carrée d'environ 4 cm de côté. Lorsqu'une balle rebondit sur la surface sensible, un capteur horizontal délivre une tension variable dans le temps dont la valeur maximale U dépend de la valeur de la composante verticale de la vitesse que la balle possède juste avant de rentrer en contact avec le capteur.

Dans une étude expérimentale où le capteur est horizontal et où la verticale ascendante est la direction de l'axe Oy , on obtient les résultats résumés par le graphique suivant, où $|v_y|$ est la valeur absolue de la composante v_y de la vitesse avant l'impact.



1. Justifier que pour des vitesses d'impact $|v_y|$ inférieures à $4,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, la tension électrique U est proportionnelle à $|v_y|$. En déduire dans ce domaine de vitesses la relation entre $|v_y|$ et U avec $|v_y|$ exprimée en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et U en V.

Un exemple de programme Python permettant l'affichage de la vitesse d'impact verticale à partir de la tension U est proposé ci-dessous :

```
# U est la tension maximale aux bornes du capteur en V
# v est la valeur absolue de la composante  $v_y$  de la vitesse avant
  l'impact, en m/s.
Ulim = 3.5
if U < Ulim:
    v = 1.3*U
else:
    v = 5,0*U-13
print("La vitesse d'impact est",v,"en m/s")
```

2. Expliquer la nécessité d'utiliser la variable « $U_{\text{lim}} = 3.5$ » dans le programme informatique.
3. Calculer la valeur de la vitesse d'impact affichée par ce programme pour une tension U de 4,0 V. Comparer la valeur calculée à la valeur mesurée correspondante.

Exemple d'utilisation

On étudie le mouvement d'une balle de ping pong (tennis de table) de masse $m = 2,7 \text{ g}$ qui évolue dans le champ de pesanteur terrestre supposé uniforme. On néglige l'action de l'air.

L'étude du mouvement de la balle est réalisée dans le référentiel terrestre, supposé galiléen, dans lequel on choisit un repère $(O;x;y)$ où la verticale ascendante est parallèle à l'axe Oy . La table est dans le plan $y = 0$. Le point O est au bord de la table et l'axe Ox est parallèle au grand côté de la table dont la longueur est $2,74 \text{ m}$.

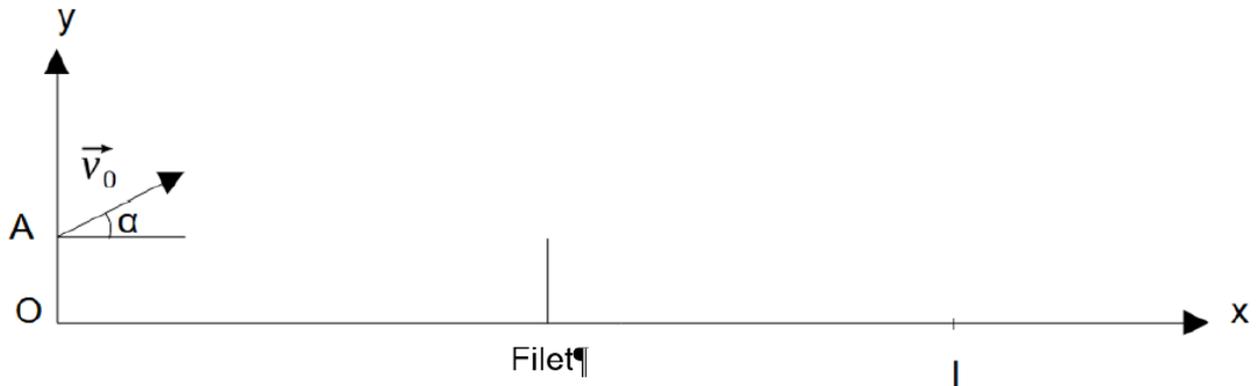
À la date $t = 0 \text{ s}$, la balle est située au point A sur la verticale de O à la hauteur $h = OA = 0,10 \text{ m}$.

La balle part du point A avec une vitesse $v_0 = 5,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ faisant un angle $\alpha = 30,0^\circ$ avec l'horizontale.

À la date t_i , elle touche la table au point d'impact I de coordonnées $(x_i; 0)$.

Le document 1, tracé sans souci d'échelle, schématise la situation.

Représentation schématique du problème



Donnée

valeur du champ de pesanteur terrestre : $g = 9,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$.

- La balle de ping pong est une sphère de diamètre $d = 40 \text{ mm}$. On étudie le mouvement de son centre de masse, localisé au centre de la sphère. Justifier qualitativement la position de ce centre de masse.
- Indiquer, dans le cadre du modèle choisi, les caractéristiques (direction, sens et valeur) de la force appliquée à la balle pendant son mouvement.
- Montrer que les coordonnées cartésiennes du vecteur vitesse du centre de masse de la balle au cours de son mouvement sont données par les relations :

$$\vec{v} \begin{cases} v_x(t) = v_0 \cos \alpha \\ v_y(t) = -gt + v_0 \sin \alpha \end{cases}$$

- Déterminer les équations horaires donnant les coordonnées $x(t)$ et $y(t)$ du centre de masse.
- L'impact de la balle sur la table a lieu à l'instant t_i valant approximativement $0,55 \text{ s}$. Montrer que la balle tombe sur la table.
- Calculer la valeur de la tension U délivrée par un capteur situé au point d'impact.

Exercice 3. CONTROLE DE LA QUALITÉ D'UN BIBERON (10 points) _ 23-PYCJ1G11

Chez le nourrisson, les ions nitrate (NO_3^-) sont incriminés dans la survenue de la méthémoglobinémie (ou maladie bleue). La formation des ions nitrite, à partir des ions nitrate ingérés, est réalisée par la flore bactérienne intestinale. Chez les enfants, les ions nitrite en excès provoquent une moindre capacité des globules rouges à fixer et transporter l'oxygène.



C'est pourquoi la concentration en ions nitrate dans l'eau potable est réglementée, notamment pour la préparation des biberons [...].

Source : Observatoire régional de la santé Rhône-Alpes, 2007

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a fixé la concentration maximale en ions nitrate dans l'eau à $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Par ailleurs, indépendamment de la quantité d'ions nitrate, l'état de conservation d'un lait s'apprécie en mesurant son acidité.

Dans cet exercice, on se propose de :

- vérifier par deux méthodes différentes si une eau supposée potable prélevée au robinet satisfait ou non à la recommandation de l'OMS concernant les nitrates (**partie A et partie B**) ;
- déterminer combien de temps un biberon préparé peut être conservé avant consommation (**partie C**).

Partie A - Dosage spectrophotométrique des ions nitrate dans une eau

Par ajout d'acide 2,4-phénoldisulfonique, une solution aqueuse initialement incolore prend une **teinte jaune** plus ou moins prononcée selon sa concentration en ions nitrate NO_3^- . La concentration en ion NO_3^- de cette solution peut alors être déterminée par la mesure de son absorbance à une longueur d'onde donnée.

Données

- *Absorption de la lumière du visible*

Longueurs d'onde d'absorption (nm)	400 - 424	424 - 491	491 - 575	575 - 585	585 - 647	647 - 850
Couleur absorbée	Violet	Bleu	Vert	Jaune	Orange	Rouge
Couleur complémentaire	jaune - vert	jaune	magenta	bleu	bleu - cyan	cyan

- *Protocole du dosage*

ÉTAPE 1 : obtention d'une courbe d'étalonnage

Pour vérifier la concentration en masse en ions nitrate NO_3^- d'une eau, on réalise dans un premier temps plusieurs dilutions d'une solution aqueuse S de nitrate de potassium de concentration en masse $t_{\text{NO}_3^-} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (avec ajout d'acide 2,4-phénoldisulfonique). On obtient alors une échelle de teintes à partir de cinq solutions filles S_1 , S_2 , S_3 , S_4 et S_5 plus ou moins concentrées en ions nitrate.

On mesure ensuite l'absorbance A des différentes solutions filles à une longueur d'onde λ judicieusement choisie, puis on trace le graphe de l'absorbance A en fonction de la concentration en masse en ions nitrate $t_{NO_3^-}$ (**figure 1** ci-dessous).

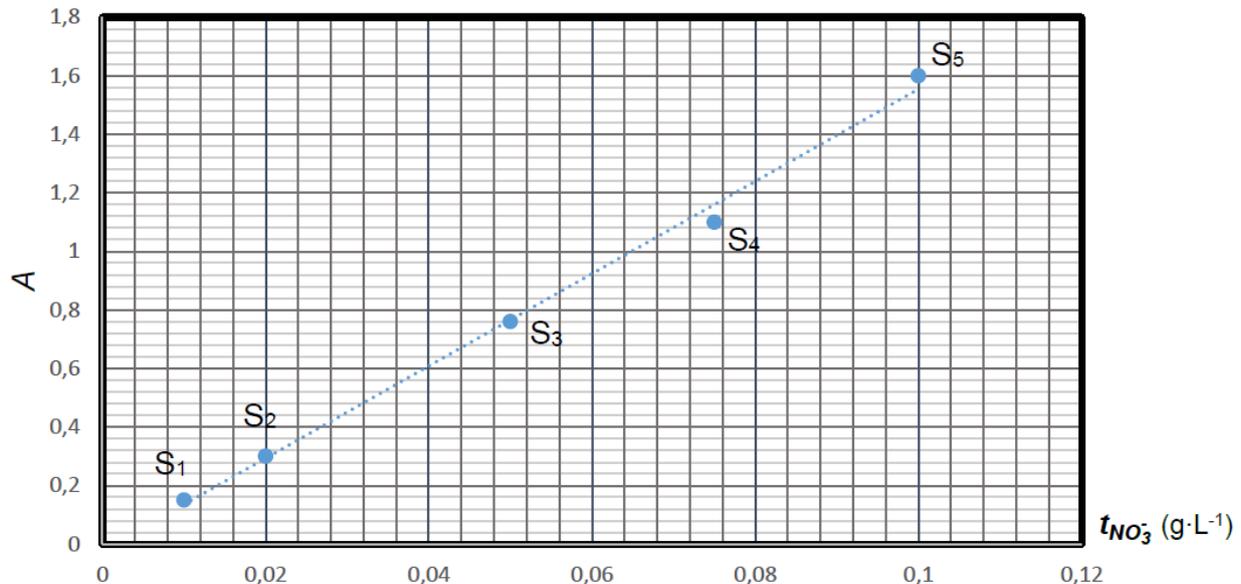


Figure 1. Courbe d'étalonnage des ions nitrate, NO_3^-

ÉTAPE 2 : mesure sur l'échantillon à analyser

On prélève un volume $V = 250$ mL de l'eau étudiée que l'on fait réagir avec un excès d'acide 2,4-phénoldisulfonique. On mesure ensuite l'absorbance de cette solution avec les mêmes réglages que ceux utilisés à l'ÉTAPE 1. L'absorbance mesurée est : $A = 0,48$.

Le spectrophotomètre utilisé lors de ce dosage peut fonctionner avec des radiations monochromatiques de longueurs d'onde : 440 nm, 510 nm, 580 nm, 640 nm.

1. Indiquer la longueur d'onde la plus adaptée pour réaliser ce dosage. Justifier.
2. Utiliser la **figure 1** pour déterminer la concentration en masse en ions nitrate t_1 de l'eau analysée.

On désigne par $u(t_1)$ l'incertitude-type sur la valeur de t_1 . Pour cette détermination, on estime que l'incertitude-type relative $\frac{u(t_1)}{t_1}$ est de l'ordre de 15 %.

3. Écrire, en conservant un seul chiffre significatif pour l'incertitude-type, le résultat de la mesure de la concentration en ions nitrate t_1 .

Partie B - Dosage par titrage conductimétrique des ions nitrate dans l'eau étudiée

Une autre méthode de dosage consiste à faire réagir les ions nitrate, NO_3^- , en milieu acide, avec une quantité connue d'ions Fe^{2+} . Cette quantité notée $n(Fe^{2+})_{totale}$ est largement suffisante pour consommer tous les ions nitrate : c'est l'étape 1.

On titre ensuite les ions Fe^{2+} en excès (qui n'ont pas réagi précédemment) à l'aide d'un dosage par titrage conductimétrique : c'est l'étape 2.

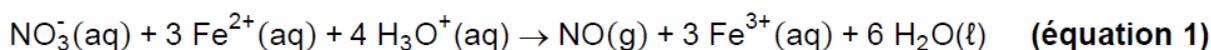
Données

- Masses molaires :
 $M(NO_3^-) = 62,0$ g·mol⁻¹ ; $M(Fe^{2+}) = 55,8$ g·mol⁻¹ ; $M(Cr_2O_7^{2-}) = 216$ g·mol⁻¹

- Protocole du titrage :

ÉTAPE 1 : on prélève un volume $V = 250,0 \pm 0,2$ mL de l'eau étudiée dans la **partie A**. On fait réagir ce volume avec une solution acidifiée contenant $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{totale}} = 4,0 \times 10^{-3}$ mol d'ions Fe^{2+} .

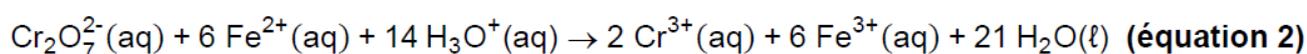
L'équation de la réaction est la suivante :



On note $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{excès}}$ la quantité de matière en ions Fe^{2+} encore présente à l'état final de la réaction d'**équation 1**.

ÉTAPE 2 : la quantité de matière $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{excès}}$ est déterminée à l'aide d'un titrage par les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ d'une solution aqueuse de dichromate de potassium pour laquelle $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = C = 5,0 \times 10^{-2} \pm 0,2 \times 10^{-2}$ mol·L⁻¹.

L'équation de la réaction support de ce titrage s'écrit :



La courbe du titrage obtenue est présentée dans la **figure 2** ci-dessous.

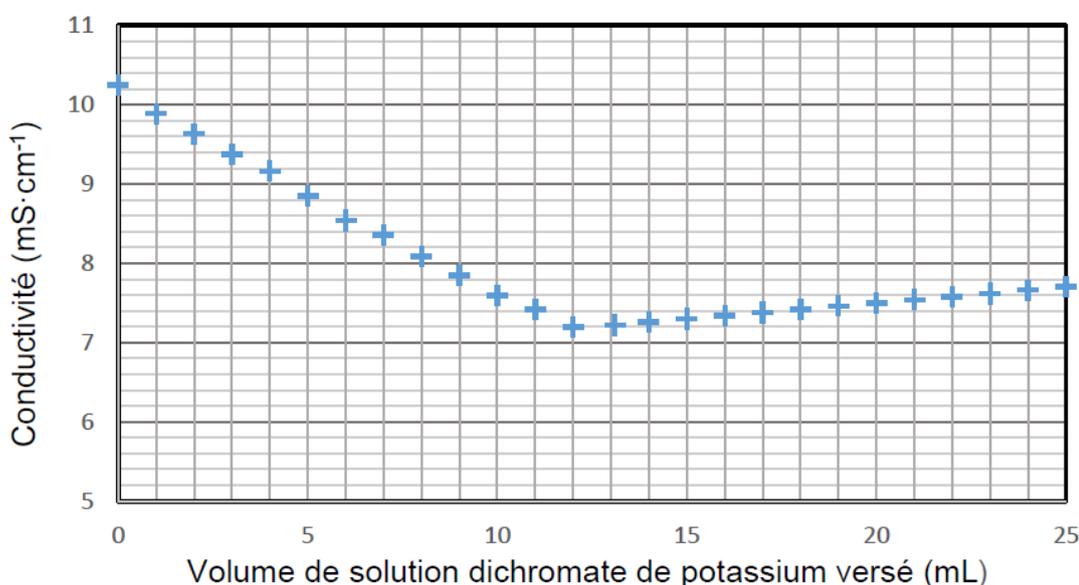


Figure 2. Courbe de titrage conductimétrique de l'eau analysée

4. Identifier le réactif titré et le réactif titrant lors du titrage de l'**ÉTAPE 2**.

5. À partir de l'exploitation de la **figure 2**, montrer que la quantité de matière des ions Fe^{2+} qui ont été versés en excès $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{excès}}$ vaut environ 3,6 mmol.

La quantité d'ions nitrate recherchée $n(\text{NO}_3^-)$ peut être calculée à partir de la quantité d'ions Fe^{2+} initialement introduite lors de l'**ÉTAPE 1**, $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{totale}}$, et à partir de la quantité d'ions Fe^{2+} titrée lors du titrage $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{excès}}$ en utilisant la relation suivante :

$$n(\text{NO}_3^-) = \frac{1}{3} [n(\text{Fe}^{2+})_{\text{totale}} - n(\text{Fe}^{2+})_{\text{excès}}]$$

6. Justifier cette relation.

7. Calculer la quantité d'ion nitrate $n(\text{NO}_3^-)$ présente dans l'échantillon d'eau. En déduire que la concentration en masse en ion nitrate t_2 vaut environ $33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

L'incertitude-type $u(t_2)$ sur la valeur de la concentration t_2 de nitrates déterminée avec le titrage est donnée par la relation :

$$u(t_2) = t_2 \times \sqrt{\left(\frac{u(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$$

avec :

- $u(V_E) = 0,5 \text{ mL}$, incertitude-type sur la valeur du volume V_E de solution titrante versée à l'équivalence.
- $u(V)$, incertitude-type sur la valeur du volume de solution titrée V .
- $u(C)$, incertitude-type sur la valeur de la concentration en quantité de matière $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = C$ en ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

8. Calculer l'incertitude-type $u(t_2)$ de la teneur en ions nitrate puis donner un encadrement de la concentration en masse t_2 obtenue avec cette méthode de titrage.

9. Conclure sur la potabilité de l'eau prélevée au regard des résultats obtenus par les deux méthodes de dosage étudiées.

Partie C - Combien de temps peut-on conserver un biberon préparé avec du lait en poudre ?

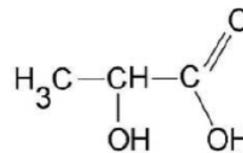
On prépare un biberon par dissolution de lait en poudre dans de l'eau.

Un lait présente une légère acidité qui peut se développer assez vite selon les conditions de conservation. En effet, le lactose présent dans le lait se transforme progressivement en acide lactique.

On vérifie l'état de conservation d'un lait en mesurant son acidité exprimée en degré Dornic ($^\circ\text{D}$). Un degré Dornic, noté 1°D , correspond à $0,10 \text{ g}$ d'acide lactique par litre de lait.

Données

- Formule semi-développée de l'acide lactique :



- Masse molaire de l'acide lactique : $M = 90,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

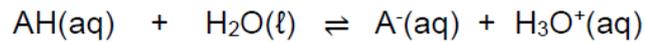
- $\text{p}K_a$ (acide lactique/ion lactate) = 3,9
- Couples acide/base de l'eau : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$ $\text{H}_2\text{O}(\ell)/\text{HO}^-(\text{aq})$
- Rappel : $\text{p}K_a = -\log K_a$

Le couple acide lactique / ion lactate

10. Recopier la formule semi-développée de l'acide lactique, entourer les groupes caractéristiques et indiquer leur nom.

11. Représenter le schéma de Lewis de l'ion lactate, base conjuguée de l'acide lactique.

Pour la suite, on note AH l'acide lactique et A⁻ sa base conjuguée. La réaction chimique entre l'acide lactique AH et l'eau du biberon conduit à un équilibre chimique :



La mesure au laboratoire du pH du lait contenu dans le biberon indique un pH = 6,2.

12. Après avoir représenté le diagramme de prédominance du couple AH/A⁻, indiquer quelle espèce prédomine dans le lait du biberon.
13. Exprimer la constante d'acidité K_A du couple AH/A⁻ en fonction des concentrations [AH], [A⁻], [H₃O⁺] et c° avec $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, concentration standard.
14. En déduire que la concentration en ion lactate [A⁻] dans le lait du biberon est environ 200 fois supérieure à celle en acide lactique [AH].

Dosage de l'acide lactique

Afin de déterminer la concentration en acide lactique dans le lait, on met en œuvre le protocole suivant :

- Verser dans un erlenmeyer $V_L = 40,0 \text{ mL}$ de lait.
- Ajouter $V_{\text{eau}} = 150 \text{ mL}$ d'eau distillée.
- Ajouter quelques gouttes d'indicateur coloré (qui permettront de repérer l'équivalence).
- Placer l'erlenmeyer sous une burette remplie de solution d'hydroxyde de sodium (Na⁺, HO⁻) de concentration $c_B = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et agiter.
- Verser jusqu'au changement de couleur et noter le volume de soude versé V_{BE} .

Pour un même échantillon de lait, on recommence la manipulation plusieurs fois. Les valeurs de V_{BE} ainsi obtenues sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

V_{BE} (mL)	12,3	12,2	12,4	12,0	12,1	12,2
---------------	------	------	------	------	------	------

La valeur moyenne de ces valeurs est $\overline{V_{BE}} = 12,2 \text{ mL}$.

Au cours de la transformation, les couples acide-base mis en jeu sont : AH/A⁻ et H₂O/HO⁻.

15. Écrire la réaction support du dosage.
16. Déterminer la concentration en masse d'acide lactique dans le lait de biberon.

La dispersion des mesures de V_{BE} peut s'expliquer par des imprécisions sur les valeurs de certains paramètres.

17. Parmi les deux paramètres suivants, volume de lait, V_L , et volume d'eau distillée, V_{eau} , indiquer lequel a une incidence sur la valeur de V_{BE} .

Suivi temporel de la concentration en acide lactique dans plusieurs échantillons

Des tests ont été effectués sur trois échantillons provenant du lait d'un biberon classique préparé par dissolution de lait en poudre dans de l'eau. Ces échantillons ont ensuite été stockés pendant plusieurs jours aux températures suivantes :

- Echantillon 1 : 5 °C.
- Echantillon 2 : 20 °C.
- Echantillon 3 : 30 °C.

Un suivi par titrage a permis de déterminer la concentration en masse d'acide lactique dans chaque échantillon en fonction du temps. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous (**figure 3**). Chaque courbe correspond à l'un des échantillons étudiés.

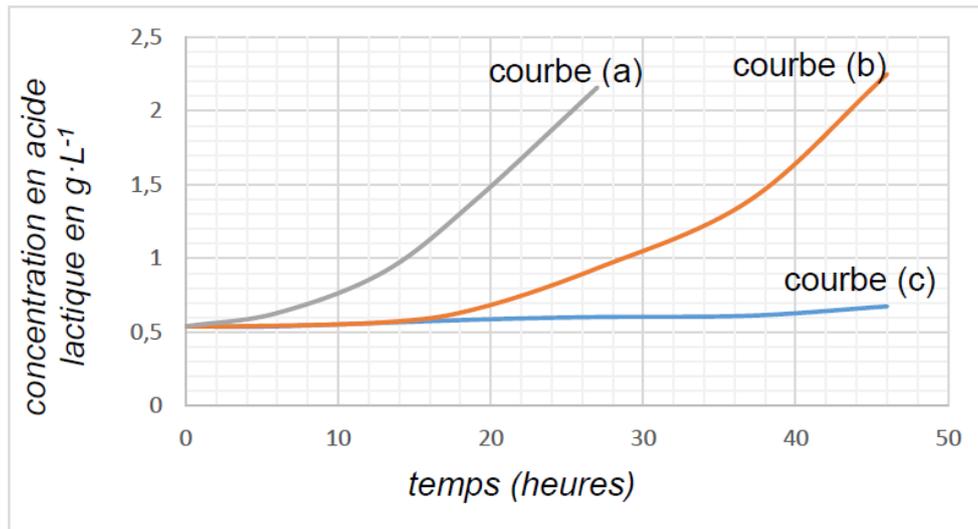


Figure 3. Suivi cinétique de la formation d'acide lactique pour trois températures

Un lait est considéré comme frais, selon les normes en vigueur, si son acidité est inférieure à 18°D.

18. À l'aide du graphe de la **figure 3**, déterminer au bout de combien de temps les échantillons 2 et 3 ne sont plus considérés comme étant des laits frais.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

