

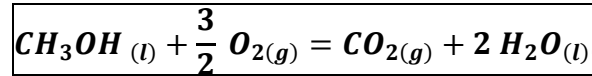
SUP MPSI3 Corrigé DS08 05 mai 2023

EXERCICE 1 : Étude d'une pile à combustible au méthanol : (≈ 25 pts)

(D'après CCINP TSI 2022)

I – Etude de la combustion de l'éthanol liquide dans l'air :

Q1. Les réactifs et produits sont donnés par l'énoncé : La réaction s'écrit donc :



Q2. Pour une mole de méthanol brûlée, on obtient 2 moles d'eau.

Déterminons la quantité de matière de méthanol $n_{\text{CH}_3\text{OH}}$ contenue dans 5,0 L : $n_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{OH}}}{M_{\text{CH}_3\text{OH}}} = \frac{\rho_{\text{CH}_3\text{OH}} V}{M_{\text{CH}_3\text{OH}}}$

De plus, $d = \frac{\rho_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\rho_{\text{eau}}}$; Donc $\rho_{\text{CH}_3\text{OH}} = d \rho_{\text{eau}}$; Ainsi : $n_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{d \rho_{\text{eau}} V}{M_{\text{CH}_3\text{OH}}}$ avec $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ kg.L}^{-1} = 1000 \text{ g.L}^{-1}$.

AN : $n_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{0,8 \times 1000 \times 5}{32}$; On obtient : $n_{\text{CH}_3\text{OH}} = 125 \text{ moles d'éthanol}$.

On va donc fabriquer 250 moles d'eau qui ont un volume : $V_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{n_{\text{eau}} M_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}}$.

AN : $V_{\text{eau}} = \frac{250 \times 18}{1000}$; On obtient $V_{\text{eau}} = 4,5 \text{ L}$.

II – Etude d'une pile à combustible au méthanol :

Q3. A l'anode, il y a une oxydation du réducteur. L'oxydant a le nombre d'oxydation le plus grand. Ici, dans CO_2 , le no(C)=IV et dans CH_3OH , le no(C)= - II

A l'anode, on considère donc le couple $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (IV/-II).

Sur le même principe, à la cathode, il y a une réduction de l'oxydant.

Ici, dans O_2 , le no(O) = 0 et dans H_2O , le no (O) = -II.

A la cathode, on considère donc le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (0/-II).

Q4. A l'anode, couple $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (IV/-II) : $\text{CO}_2 + 6 e^- + 6 \text{H}^+ = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

A écrire dans le sens d'une oxydation : $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 6 e^- + 6 \text{H}^+$

A la cathode, couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (0/-II) : $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 e^- + 2 \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$: C'est bien une réduction.

Q5. Pour obtenir l'équation bilan, on multiplie la deuxième demi-équation par 3 et on les ajoute.

On obtient : $\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Q6. Utiliser des gants et lunettes de protection lors de la manipulation du méthanol.

Se placer sous hotte ou à défaut dans un espace bien ventilé.

Éviter toute source de flamme/de chaleur à proximité. Ne pas fumer.

Appeler un centre anti-poison en cas d'ingestion.

En cas de contact cutané, enlever les vêtements et rincer/se doucher.

Stocker dans un endroit ventilé.

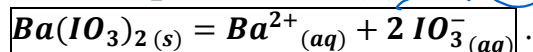
EXERCICE 2 : Etude de la solubilité du diiodate de baryum ; (≈ 50 pts)

(D'après Banque PT 2022)

Q1. Réaction de dissolution du précipité :

Pour exprimer la solubilité, on **met le précipité en excès** ;

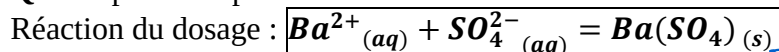
EI : Excès
EE : Excès



Alors $K_s = [\text{Ba}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{IO}_3^-]_{\text{eq}}^2 = s \times (2s)^2$; Soit : $K_s = 4s^3$

I - Dosage conductimétrique des ions baryum :

Q2. Dispositif expérimental ci-contre.



On travaille avec un excès d'eau dans le bécher, de façon à pouvoir **négliger le volume ajouté devant le volume initial**.

Q3. Avant l'équivalence, on consomme Ba^{2+} et on ajoute 2Na^+ .
Les ions SO_4^{2-} réagissent.

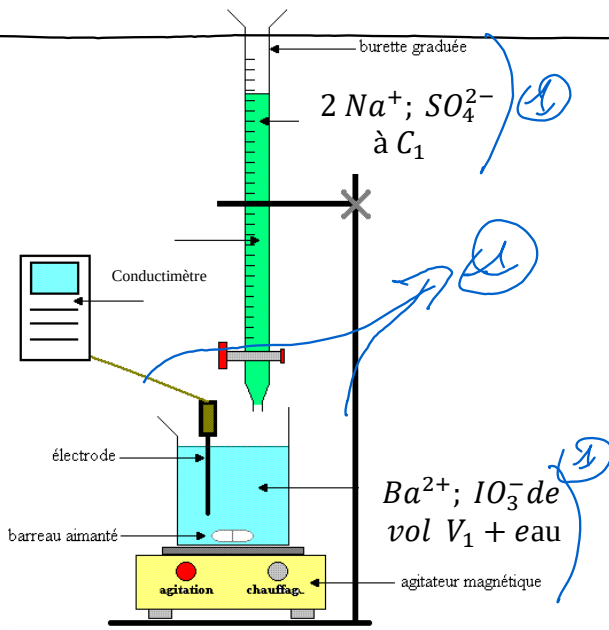
En utilisant la loi de Kohlrausch : $\sigma = \sum_i \Lambda_i^\circ [\text{A}_i]$,
 $\Lambda^\circ(\text{Ba}^{2+}) = 13 > 2 \Lambda^\circ(\text{Na}^+) = 2 \times 5 = 10$.

Ainsi, **la conductivité et la conductance de la solution diminuent avant l'équivalence**.

Après l'équivalence, on ajoute des ions 2Na^+ et SO_4^{2-} en excès.

Ainsi, **la conductivité et la conductance de la solution augmentent fortement après l'équivalence**.

D'où allure de la courbe de dosage ci-contre :



Q4. A l'équivalence, les réactifs sont versés dans les proportions stœchiométriques.

Soit $n_0(\text{Ba}^{2+}) = n_{\text{eq}}(\text{SO}_4^{2-}) = C_1 V_{\text{eq1}}$

Ou encore : $[\text{Ba}^{2+}] V_1 = C_1 V_{\text{eq1}}$; Ainsi : $[\text{Ba}^{2+}] = \frac{C_1 V_{\text{eq1}}}{V_1}$

AN : $[\text{Ba}^{2+}] = \frac{0,05 \times 11}{50}$; On obtient : $[\text{Ba}^{2+}] = s = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

II - Dosage redox des ions iodates :

Q5. Dans I_2 : $\text{no}(\text{I}) = 0$; Dans I^- : $\text{no}(\text{I}) = -1$;

Dans IO_3^- : $\text{no}(\text{I}) = +5$

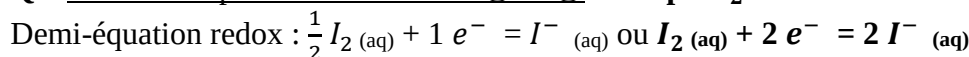
Diagramme primitif : $\text{no} = f(\text{pH})$

no \ pH	0	14
V		IO_3^-
0		I_2
-1		I^-

D'où la correspondance :

① $\leftrightarrow \text{IO}_3^- (\text{aq})$	② $\leftrightarrow \text{I}_2 (\text{aq})$	③ $\leftrightarrow \text{I}^- (\text{aq})$
---	--	--

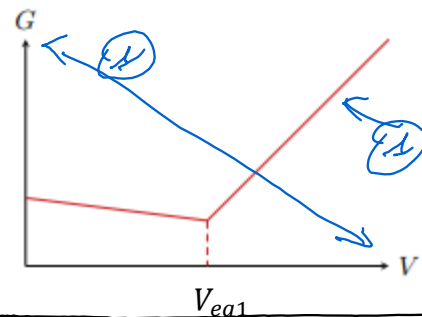
Q6. Frontière séparant les domaines ② et ③ : Couple I_2 / I^- .



Relation de Nernst : $E(\text{I}_2 (\text{aq}) / \text{I}^- (\text{aq})) = E^\circ(\text{I}_2 / \text{I}^- (\text{aq})) + 0,03 \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}$

A la frontière : $E_{23} = E^\circ(\text{I}_2 (\text{aq}) / \text{I}^- (\text{aq})) - 0,03 \log c_T$

AN : $E_{23} = 0,62 - 0,03 \log(0,1)$; On trouve : $E_{23} = 0,65 \text{ V}$



Q7. D'après la description qui est faite du dosage, on obtient la coloration marron en mélangeant IO_3^- et I^- en milieu acide.

D'après le diagramme E-pH, on remarque que ces deux espèces ont des domaines de prédominance disjoints en milieu acide, d'où la formation de $I_2(aq)$ de couleur marron.

C'est une réaction de médiamutation.

Couple IO_3^- / I_2 .

Demi-équation redox : $IO_3^-(aq) + 5 e^- + 6 H^+ = \frac{1}{2} I_2(aq) + 3 H_2O$

ou $2 IO_3^-(aq) + 10 e^- + 12 H^+ = I_2(aq) + 6 H_2O$

Couple I_2 / I^- .

Demi-équation redox : $\frac{1}{2} I_2(aq) + 1 e^- = I^-(aq)$ ou $I_2(aq) + 2 e^- = 2 I^-(aq)$

Mais attention au sens car I^- est réactif : $2 I^-(aq) = I_2(aq) + 2 e^-$ ($\times 5$)

Réaction de médiamutation :

$2 IO_3^-(aq) + 10 I^-(aq) + 12 H^+ = 6 I_2(aq) + 6 H_2O$ ou encore : $IO_3^-(aq) + 5 I^-(aq) + 6 H^+ = 3 I_2(aq) + 3 H_2O$.

Constante d'équilibre : $K = \frac{[I_2]_{eq}^3}{[IO_3^-]_{eq} [I^-]_{eq}^5 [H^+]_{eq}^6}$

Relation de Nernst au 1^{er} couple : $E(IO_3^- / I_2) = E^\circ_2 + \frac{0,06}{10} \log \left(\frac{[IO_3^-]^2 [H^+]^{12}}{[I_2]} \right)$

Relation de Nernst au 2^{ème} couple : $E(I_2 / I^-) = E^\circ_1 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[I_2]}{[I^-]^2} \right) = E^\circ_1 + 0,06 \log \left(\frac{\sqrt{[I_2]}}{[I^-]} \right)$

A l'équilibre, les potentiels sont égaux, soit : $E_{eq}(IO_3^- / I_2) = E_{eq}(I_2 / I^-)$

D'où : $E^\circ_2 + \frac{0,06}{10} \log \left(\frac{[IO_3^-]_{eq}^2 [H^+]_{eq}^{12}}{[I_2]_{eq}} \right) = E^\circ_1 + 0,06 \log \left(\frac{\sqrt{[I_2]_{eq}}}{[I^-]_{eq}} \right)$

($\times 5$), il vient : $5 E^\circ_2 + 0,06 \log \left(\frac{[IO_3^-]_{eq} [H^+]_{eq}^6}{\sqrt{[I_2]_{eq}}} \right) = 5 E^\circ_1 + 0,06 \log \left(\frac{[I_2]_{eq}^{5/2}}{[I^-]_{eq}^5} \right)$

Alors, il vient : $5(E^\circ_2 - E^\circ_1) = 0,06 \log \frac{[I_2]_{eq}^3}{[IO_3^-]_{eq} [I^-]_{eq}^5 [H^+]_{eq}^6} = 0,06 \log K$

Alors : $K = 10^{\frac{5(E^\circ_2 - E^\circ_1)}{0,06}}$; AN : $K \approx 10^{48}$; La réaction de dismutation est totale.

Q8. En exploitant la réaction de médiamutation et en supposant que IO_3^- est réactif limitant, on obtient :

$n(IO_3^-) = \frac{n(I_2)}{3}$

D'autre part, le diiode I_2 est dosé par les ions thiosulfates : $S_2O_3^{2-}$

(Réaction entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort)

Première demi équation redox : $I_2(aq) + 2 e^- = 2 I^-(aq)$

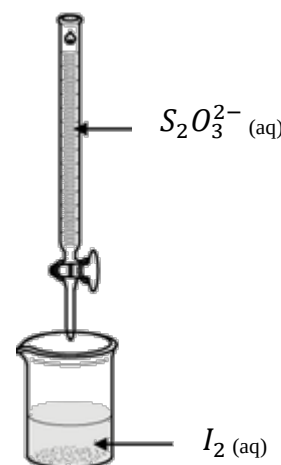
Deuxième demi équation redox : $2 S_2O_3^{2-}(aq) = S_4O_6^{2-}(aq) + 2 e^-$

D'où la réaction de dosage : $2 S_2O_3^{2-}(aq) + I_2(aq) = S_4O_6^{2-}(aq) + 2 I^-(aq)$

A l'équivalence, les réactifs sont versés dans les proportions stœchiométriques.

Soit $n_0(I_2) = \frac{n_{eq}(S_2O_3^{2-})}{2} = \frac{c_2 V_{eq2}}{2}$

Or, on a vu que $n(IO_3^-) = \frac{n(I_2)}{3}$, ainsi ; $n(IO_3^-) = \frac{c_2 V_{eq2}}{6}$



EXERCICE 3 : Étude de traitements de quelques effluents :

(≈ 52 pts)

(D'après CCINP PSI 2022)

I - Déchromatation :

Q1. De bas en haut du diagramme, les espèces sont placées par ordre croissant de nombre d'oxydation.

Le chrome est au nombre d'oxydation :

0 dans $Cr_{(s)}$ et +II dans Cr^{2+} .

+III dans Cr^{3+} et $Cr(OH)_{3(s)}$.

+VI dans $Cr_2O_7^{2-}$ et CrO_4^{2-} .

D'autre part, l'espèce acide est majoritaire à pH faible par rapport à l'espèce basique : Réaction acido-basiques : $Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2 CrO_4^{2-} + 2 H^+$: Couple $Cr_2O_7^{2-} / CrO_4^{2-}$, car c'est $Cr_2O_7^{2-}$ qui libère les protons.

Enfin, l'espèce $Cr(OH)_{3(s)}$ est plus basique que Cr^{3+} .

D'où diagramme primitif : $no = f(pH)$:

no \ pH	0	14
+VI	$Cr_2O_7^{2-}$	CrO_4^{2-}
+III	Cr^{3+}	$Cr(OH)_{3(s)}$
+II		Cr^{2+}
0		$Cr_{(s)}$

Et par identification :

Espèce	A	B	C	D	E	F
Domaine	$Cr_{(s)}$	Cr^{2+}	Cr^{3+}	$Cr(OH)_{3(s)}$	$Cr_2O_7^{2-}$	CrO_4^{2-}

Q2. Soit la réaction de dissolution du précipité : $Cr(OH)_{3(s)} = Cr^{3+} + 3 OH^-$.

A la limite de précipitation $Q_{r, lim} = [Cr^{3+}]_0 [OH^-]_{lim}^3 = C_0 \times [OH^-]_{lim}^3 = K_s$

Avec $[H_3O^+]_{lim} = 10^{-pH_{lim}}$ et $[OH^-]_{lim} = \frac{K_e}{[H_3O^+]_{lim}} = \frac{K_e}{10^{-pH_{lim}}} = K_e \times 10^{pH_{lim}}$;

Donc $K_s = C_0 \times K_e^3 \times 10^{3pH_{lim}}$

On lit : $pH_{lim} = 4$; AN : $K_s = 10^{-1} \times 10^{-42} \times 10^{3 \times 4}$; On trouve : $K_s = 1.10^{-31}$.

Q3. Couple $Cr^{2+} / Cr_{(s)}$: $\frac{1}{2}$ équation redox : $Cr^{2+} + 2 e^- = Cr_{(s)}$

Nernst : $E(Cr^{2+} / Cr_{(s)}) = E^\circ(Cr^{2+} / Cr_{(s)}) + 0,03 \log([Cr^{2+}])$;

Sur la frontière entre Cr^{2+} et $Cr_{(s)}$, $[Cr^{2+}] = C_0$.

Soit $E_{Front}(Cr^{2+} / Cr_{(s)}) = E^\circ(Cr^{2+} / Cr_{(s)}) + 0,03 \log(C_0)$;

Ainsi, $E^\circ(Cr^{2+} / Cr_{(s)}) = E_{Front}(Cr^{2+} / Cr_{(s)}) - 0,03 \log(C_0)$

On nous indique que $E_{Front}(Cr^{2+} / Cr_{(s)}) = -0,94 V$.

AN : $E^\circ(Cr^{2+} / Cr_{(s)}) = -0,94 - 0,03 \log(10^{-1}) = -0,94 + 0,03$; On obtient : $E^\circ(Cr^{2+} / Cr_{(s)}) = -0,91 V$.

Q4. On nous donne $E^\circ(Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}) = E^\circ_1 = 1,33 V$ et $E^\circ(SO_4^{2-} / HSO_3^-) = E^\circ_2 = 0,17 V$

Réaction entre l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort, donc entre $Cr_2O_7^{2-}$ et HSO_3^-

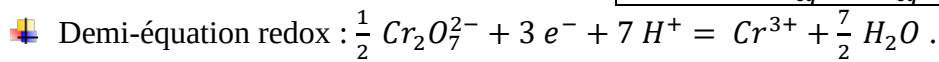
Couple $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$: $\frac{1}{2}$ équation redox : $\frac{1}{2} Cr_2O_7^{2-} + 3 e^- + 7 H^+ = Cr^{3+} + \frac{7}{2} H_2O$ (× 2)

Couple SO_4^{2-} / HSO_3^- (VI/IV) : $\frac{1}{2}$ équation redox : $SO_4^{2-} + 2 e^- + 3 H^+ = HSO_3^- + H_2O$

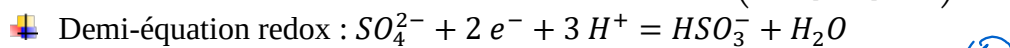
Dans le sens inverse, il vient : $HSO_3^- + H_2O = SO_4^{2-} + 2 e^- + 3 H^+$ (× 3)

Il vient l'équation bilan d'oxydoréduction : $Cr_2O_7^{2-} + 3 HSO_3^- + 5 H^+ = 2 Cr^{3+} + 3 SO_4^{2-} + 4 H_2O$

Q4 (suite). Calcul de la constante d'équilibre : $K_1 = \frac{[Cr^{3+}]_{eq}^2 [SO_4^{2-}]_{eq}^3}{[Cr_2O_7^{2-}]_{eq} [HSO_3^-]_{eq}^3 [H^+]_{eq}^5}$ ①



Nernst au couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$: $E_1 = E^\circ_1 + 0,02 \log \left(\frac{[Cr_2O_7^{2-}]^{1/2} [H^+]^7}{[Cr^{3+}]} \right)$ ①



Nernst au couple SO_4^{2-}/HSO_3^- : $E_2 = E^\circ_2 + 0,03 \log \left(\frac{[SO_4^{2-}] [H^+]^3}{[HSO_3^-]} \right)$ ①

A l'équilibre : $E_{1eq} = E_{2eq}$; ②

Soit : $E^\circ_1 + 0,02 \log \left(\frac{[Cr_2O_7^{2-}]_{eq}^{1/2} [H^+]_{eq}^7}{[Cr^{3+}]_{eq}} \right) = E^\circ_2 + 0,03 \log \left(\frac{[SO_4^{2-}]_{eq} [H^+]_{eq}^3}{[HSO_3^-]_{eq}} \right)$

($\times 6$) ; D'où : $6 E^\circ_1 + 0,06 \log \left(\frac{[Cr_2O_7^{2-}]_{eq} [H^+]_{eq}^{14}}{[Cr^{3+}]_{eq}^2} \right) = 6 E^\circ_2 + 0,06 \log \left(\frac{[SO_4^{2-}]_{eq}^3 [H^+]_{eq}^9}{[HSO_3^-]_{eq}^3} \right)$ ④

Soit : $6(E^\circ_1 - E^\circ_2) = 0,06 \log \left(\frac{[SO_4^{2-}]_{eq}^3 [Cr^{3+}]_{eq}^2}{[HSO_3^-]_{eq}^3 [Cr_2O_7^{2-}]_{eq} [H^+]_{eq}^5} \right) = 0,06 \log (K_1)$

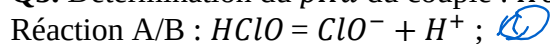
Ainsi : $K_1 = 10^{\frac{6}{0,06} (E^\circ_1 - E^\circ_2)}$; Ou encore : $K_1 = 10^{\frac{(E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0,01}}$ ⑤

AN : $K_1 = 10^{\frac{(1,33 - 0,17)}{0,01}}$; On obtient : $K_1 = 10^{116} \gg 10^3$ ⑤

④ **Réaction totale** qui permet bien **l'élimination des ions chrome VI, classés cancérogènes.** ①

II - Décyanuration :

④ **Q5.** Détermination du pK_a du couple : $HClO / ClO^-$:

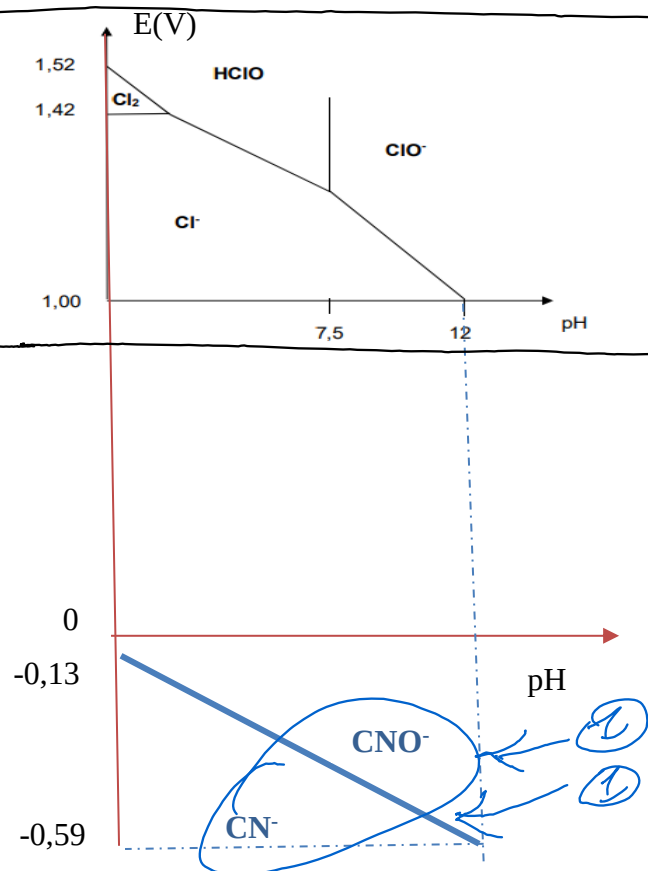


Ainsi : $pH = pK_a + \log \left(\frac{[ClO^-]}{[HClO]} \right)$ ①

Et à la frontière : $[ClO^-] = [HClO]$;

Soit $pK_a = pH_{Front}$; ② 2CS

On lit $pK_a(HClO / ClO^-) \approx 7,5$. ①



⑧ **Q6.** Il faut superposer les diagrammes E-pH du chlore et du cyanure :

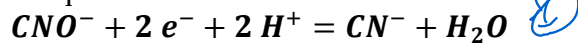
L'énoncé donne

$E^\circ(CNO^- / CN^-) = E^\circ_3 = -0,13 \text{ V}$.

Il faut déterminer l'équation de la frontière :

Couple CNO^- / CN^- (I-I) :

½ équation redox :



Nernst au couple CNO^- / CN^- :

$E_3 = E^\circ_3 + 0,03 \log \left(\frac{[CNO^-] [H^+]^2}{[CN^-]} \right)$ ①

A la frontière : $[CN^-] = [CNO^-]$ ①

Soit : $E_{3Front} = E^\circ_3 + 0,03 \log ([H^+]^2)$ ①

Ou encore : $E_{3Front} = E^\circ_3 - 0,06 pH$ ①

Ainsi, en $pH = 12$, $E_{3Front} = -0,13 - 0,06 \times 12$

Soit $E = -0,59 \text{ V}$. On ajoute cette équation sur le diagramme figure 2 ainsi que les DP de CNO^- et CN^- .


Les **domaines de stabilité de CN^- et ClO^- sont vraiment disjoints** (écart supérieur à 0,5 V à tout pH).

Ainsi, ClO^- oxyde CN^- de façon quasi-totale suivant la réaction : $CN^- + ClO^- = CNO^- + Cl^-$.

17

Q7. Point de vue thermodynamique :

- Pour $pH < pK_a = 7,5$, il se produit la réaction acido-basique : $ClO^- + H^+ = HClO$.
- **Pour $pH < pH_{lim} \approx 2$ ou $2,5$** (cf diagramme E-pH), les **domaines de prédominance de $HClO$ et Cl^- sont disjoints**. Il y a **média-mutation de $HClO$ et Cl^- en Cl_2** .

 Etude de la réaction de médiamutation :

- Couple $HClO / Cl_2$: (I/0) ; 1/2 équation redox : $HClO + 1e^- + 1H^+ = \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$

Ou encore : $2HClO + 2e^- + 2H^+ = Cl_2 + 2H_2O$

- Couple Cl_2 / Cl^- : (0/-I) ; 1/2 équation redox : $Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$; Sens réel : $2Cl^- = Cl_2 + 2e^-$.

- Bilan par addition, il vient : $2HClO + 2Cl^- + 2H^+ = 2Cl_2 + 2H_2O$

- Et par simplification, on obtient : $HClO + Cl^- + H^+ = Cl_2 + H_2O$; **Réaction de médiamutation** ;

On peut aussi proposer : $ClO^- + Cl^- + 2H^+ = Cl_2 + H_2O$.

Conclusion : Cl_2 étant très toxique, il ne faut pas acidifier une solution d'eau de Javel.

116 PROBLEME : Problèmes d'un cabinet dentaire :

(≈ 50 pts)

(D'après Centrale Supelec TSI 2022)

I - Formation de tartre dans la bouche :

1/5 Q1. Analyse : Il y a formation de tartre, si la condition de précipitation est satisfaite,

donc si: $Q_{rEI} > K_s(CaCO_{3(s)}) = 10^{-8,4}$

Réaction susceptible de se produire : $Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_{3(s)}$

D'après la réaction de précipitation : $Q_{rEI} = [Ca^{2+}]_i [CO_3^{2-}]_i$

On connaît $[Ca^{2+}]_i = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, mais pas celle en CO_3^{2-} .

Et d'après l'énoncé, $[CO_2]_{(aq)} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Il nous faut $[CO_3^{2-}]_i$:

Domaines de prédominances acido-basiques des couples liés à CO_2 : D'après les données, on obtient :

$$\text{Or } K_{a1} = \frac{[HCO_3^-]_{aq} [H_3O^+]}{[CO_2]_{aq}} \text{ et } K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}]_{aq} [H_3O^+]}{[HCO_3^-]_{aq}}$$

$$\text{Ainsi, } K_{a1} K_{a2} = \frac{[HCO_3^-]_{aq} [H_3O^+]}{[CO_2]_{aq}} \frac{[CO_3^{2-}]_{aq} [H_3O^+]}{[HCO_3^-]_{aq}}$$

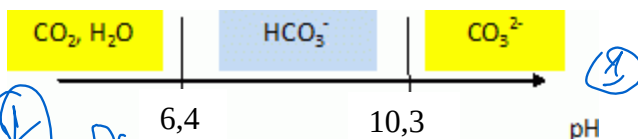
$$\text{Alors } [CO_3^{2-}]_{aq} = [CO_2]_{aq} \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H_3O^+]^2}$$

Le pH est égal à 6,75 donc $[H_3O^+] = 10^{-6,75} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$\text{AN : } [CO_3^{2-}]_{aq} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 2 \cdot 10^{-14}} 10^{-6,4} \times 10^{-10,3} ; \text{ On obtient } [CO_3^{2-}]_{aq} = 1,25 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Alors } Q_{rEI} = 3 \cdot 10^{-2} \times 1,25 \cdot 10^{-6} ; \text{ On obtient : } Q_{rEI} = 3,75 \cdot 10^{-8} > K_s(CaCO_{3(s)}) = 10^{-8,4} \approx 4 \cdot 10^{-9}$$

Conclusion : Il peut y avoir formation de tartre dans la bouche.



alternative

II - Produit de blanchiment pour les dents :

1/2 Q2. Couple $H_2O_{2(aq)}/H_2O_{(l)}$: (-I ; -II) ; Attention, dans $H_2O_{2(aq)}$, $no(O) = -I$; c'est une exception !!

$$\frac{1}{2} \text{ équation redox : } \frac{1}{2} H_2O_{2(aq)} + 1 e^- + 1 H^+ = H_2O_{(l)} \text{ ou } H_2O_{2(aq)} + 2 e^- + 2 H^+ = 2 H_2O_{(l)}$$

Couple $O_{2(g)}/H_2O_{2(aq)}$: (0 ; -I)

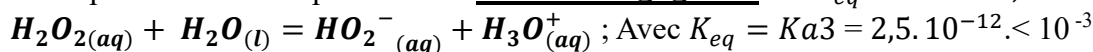
$$\frac{1}{2} \text{ équation redox : } \frac{1}{2} O_{2(g)} + 1 e^- + 1 H^+ = \frac{1}{2} H_2O_{2(aq)} \text{ ou } O_{2(g)} + 2 e^- + 2 H^+ = H_2O_{2(aq)}$$

1/3 Q3. Comme le potentiel standard du couple $H_2O_{2(aq)}/H_2O_{(l)}$ (E_1°) est bien supérieur à celui du couple $O_{2(g)}/H_2O_{2(aq)}$, (E_2°) la réaction se fait entre l'oxydant le plus fort sur le réducteur le plus fort selon la réaction d'oxydoréduction : $2 H_2O_{2(aq)} = 2 H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$; Ainsi, le nombre d'oxydation de l'oxygène augmente et diminue dans la même réaction, il s'agit d'une réaction de dismutation.

1/2 Q4. Couple acidobasique $H_2O_{2(aq)}/HO_2^-$: $H_2O_{2(aq)} + H_2O_{(l)} = HO_2^- + H_3O^+$

La constante d'équilibre est $K_{eq} = Ka3 = 10^{-pKa3} = 2,5 \cdot 10^{-12}$.

1/7 Q5. On reprend la réaction précédente : Réaction négligeable car $K_{eq} = Ka3 = 2,5 \cdot 10^{-12} < 10^{-3}$

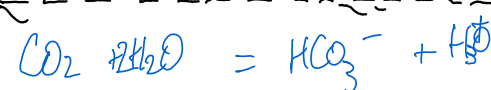


EI C Excès

EE C

$$Ka3 = \frac{[HO_2^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[H_2O_{2(aq)}]_{eq}} = \frac{[H_3O^+]_{eq}^2}{C} ; \text{ Soit : } [H_3O^+]_{eq} = \sqrt{C \times Ka3}$$

$$\text{Et } pH = -\log [H_3O^+]_{eq} = \frac{1}{2} (pKa3 - \log C) ; \text{ AN : } pH = 7,3$$



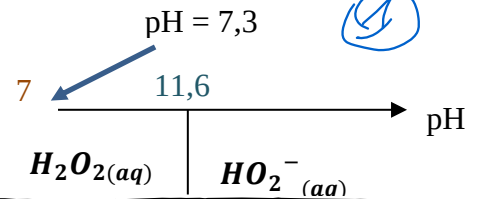
$$K = Ka_1 Ka_2$$

$$\frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]^2}{[CO_2]} = Ka_1 Ka_2$$

Q5 (suite). Vérification avec un diagramme de prédominance :

Conclusion : A pH = 7,3, c'est bien $H_2O_{2(aq)}$ qui prédomine, mais le **pH devrait être inférieur à 7** (pour un acide faible mis en solution).

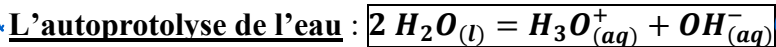
Vérification :



Q6. Bilan des acides et des bases présents :

Bilan des Acides	Bilan des bases
$H_2O_{2(aq)}$ ($H_2O_{2(aq)}/HO_2^-(aq)$) de $pKa3 = 11,6$	H_2O (H_3O^+ / H_2O) de $pK_A = 0$
H_2O (H_2O / HO^-) de $pK_A = 14$	

Il faudrait donc tenir compte de la réaction secondaire :



III - Utilisation d'un autoclave :

Q7. Tant que la soupape est fermée, le système est fermé et l'air est assimilé à un gaz parfait.

A l'instant initial, $P_0 = \frac{nR T_0}{V}$ et juste avant que la soupape ne s'ouvre : $P_1 = \frac{nR T_1}{V}$;

En faisant le rapport, il vient : $\frac{P_1}{P_0} = \frac{T_1}{T_0}$; Soit $P_1 = P_0 \frac{T_1}{T_0}$; AN : $P_1 = 1 \frac{273+85}{293}$; On obtient **$P_1 \approx 1,22 \text{ bar}$** .

Le mélange air et vapeur d'eau est supposé idéal, les pressions partielles des sous-systèmes s'additionnent. Ainsi $P_{air} + P_{eau} = P_f = P_0 + \Delta P$ avec $P_f = P_0 + \Delta P = 1,69 \text{ bar}$.

Alors $P_{eau} = P_0 + \Delta P - P_{air} = P_0 + \Delta P - P_1$.

AN : $P_{eau} = 1,69 - 1,22$; On obtient **$P_{eau} = 0,47 \text{ bar}$** au moment où la soupape se soulève.

Q8. Lorsque tout l'air a été chassé $P_{sat} = P_0 + \Delta P = 1,69 \text{ bar}$ et d'après la loi de Duperray $P_{sat} = P_0 \left(\frac{t}{100} \right)^4$.

Alors $\frac{t}{100} = \left(\frac{P_{sat}}{P_0} \right)^{1/4}$; Ainsi $t = 100 \left(\frac{P_{sat}}{P_0} \right)^{1/4}$; AN : $t = 100 \left(\frac{1,69}{1} \right)^{1/4}$; On obtient : **$t \approx 114^\circ C$** .

Q9. On ne souhaite pas travailler avec des pressions plus élevées pour des **raisons de sécurité** (et peut-être aussi de coût).

Autoclave à usage médical :

Q10. Il faut **évacuer l'air présent dans l'autoclave** pour ne plus garder que la vapeur d'eau.

Q11. On reprend la loi de Duperray : $P'_{sat} = P_0 \left(\frac{t}{100} \right)^4$ avec $t = 134^\circ C$.

Alors $P'_{sat} = 1 \left(\frac{134}{100} \right)^4$; On obtient **$P'_{sat} \approx 3,22 \text{ bar}$** .

Cette **pression est bien supérieure** à celle obtenue avec un autocuiseur.

Q12. Le **test c a échoué**, car le centre de la feuille n'a pas atteint la température requise et est resté gris, contrairement au **test b (réussi)** qui, lui, présente une teinte noire homogène. **L'image a sert de référence.**