

**Tout moyen de communication est interdit**  
**Les téléphones portables doivent être éteints et rangés dans les sacs.**  
**Les calculatrices sont autorisées.**

*Le devoir est composé de trois exercices et d'un problème indépendants.*

**EXERCICE 1 :** Étude d'une pile à combustible au méthanol.

**EXERCICE 2 :** Etude de la solubilité du diiodate de baryum.

**EXERCICE 3 :** Étude de traitements de quelques effluents.

**PROBLEME :** Problèmes d'un cabinet dentaire.

*A l'intérieur des problèmes, certaines questions sont indépendantes.*

*L'étudiant est invité à prendre connaissance de la totalité du sujet avant de commencer sa composition.*

*L'ordre dans lequel seront abordées les différentes questions est laissé au choix de l'étudiant, mais le numéro complet de la question devra être mentionné sur la copie et le correcteur appréciera qu'une partie soit traitée dans sa continuité.*

*Une attention particulière sera portée à la **qualité de la rédaction** (vocabulaire, orthographe...) et **à la présentation de la copie** (numérotation des questions, encadrement des expressions littérales et soulignement des applications numériques...).*

*Et il est indispensable de **numéroter vos copies**.*

*Les résultats numériques doivent être accompagnés d'une unité et présentés avec le bon nombre de chiffres significatifs.*

*Une minoration pouvant aller jusqu'à 2 points pourra être appliquée en cas de travail négligé.*

**Programme de révision de ce devoir :**

**Toute la chimie des solutions de MPSI et le premier chapitre de thermodynamique sur le gaz parfait.**

## EXERCICE 1 : Étude d'une pile à combustible au méthanol :

(≈ 25 pts)

Pour produire de l'électricité à bord d'un bateau, afin d'alimenter les nombreux appareils, une pile à combustible au méthanol est une solution. L'entretien du dispositif est très basique.

Le méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  se stocke sous forme liquide et la recharge de la pile s'en trouve donc très aisée. On s'intéresse tout d'abord à la combustion du méthanol, puis à son utilisation dans une pile.

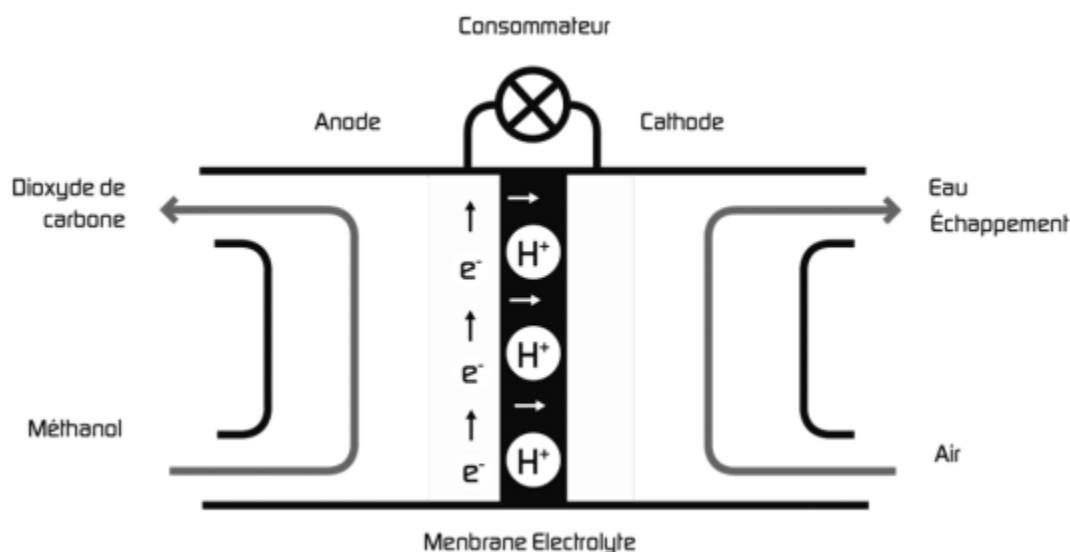
### I – Étude de la combustion de l'éthanol liquide dans l'air :

**Q1.** Écrire l'équation de combustion complète du méthanol liquide dans l'air. On obtient du dioxyde de carbone gazeux  $\text{CO}_{2(g)}$  et de l'eau liquide.

**Q2.** Quel volume d'eau liquide obtiendrait-on après combustion complète de 5,0 L de méthanol ?

### II – Étude d'une pile à combustible au méthanol :

Le méthanol peut être utilisé dans une pile à combustible dont le schéma de principe est décrit dans la figure 1, ci-dessous.



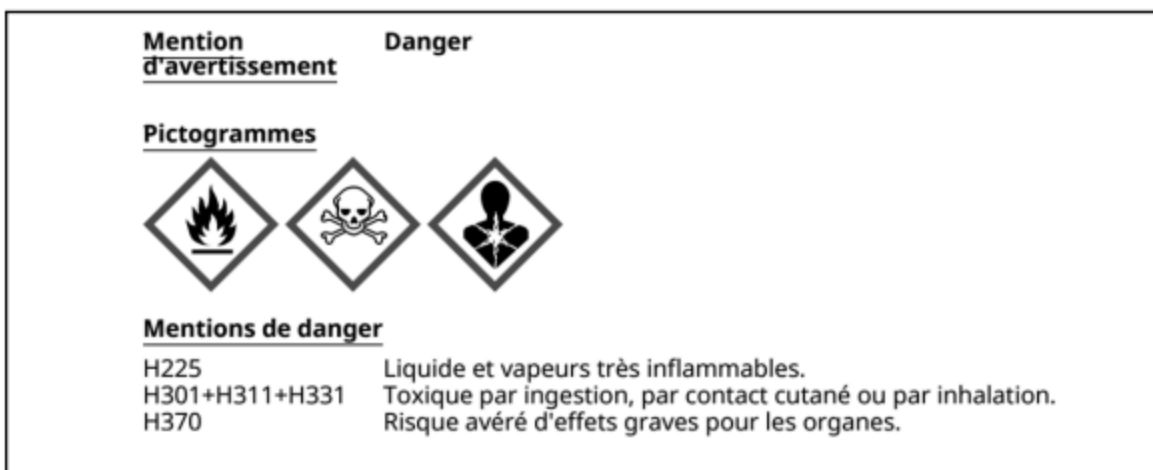
**Figure 1** – Principe de fonctionnement d'une pile à combustible au méthanol (Source EFOY)

**Q3.** Identifier les couples oxydant/réducteur mis en jeu dans cette pile. Bien justifier votre raisonnement.

**Q4.** En utilisant un sens d'écriture conforme au sens réel de réaction, écrire les demi-équations d'oxydo-réduction à chaque électrode en précisant s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.

**Q5.** En déduire que l'équation globale de fonctionnement de cette pile est identique à celle de la combustion du méthanol.

Un extrait de la fiche de sécurité du méthanol est rapporté en figure 2 ci-dessous.



**Figure 2** – Etiquetage sur une bouteille de méthanol

**Q6.** Donner 3 conseils de prudence relatifs au maniement du méthanol.

**Données à 298 K :**

- Densité du méthanol  $CH_3OH_{(l)}$  :  $d \approx 0,80$ .
- Masse molaire moléculaire du méthanol :  $M_{CH_3OH} = 32 \text{ g.mol}^{-1}$ .
- Masse molaire moléculaire de l'eau :  $M_{eau} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$ .
- Masse volumique de l'eau liquide :  $\rho_{eau} = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$ .
- $1 \text{ kWh} = 3,6.10^6 \text{ J}$ .
- On rappelle que l'air contient 20 % de dioxygène.

**EXERCICE 2 : Etude de la solubilité du diiodate de baryum ;**

**( $\approx 50 \text{ pts}$ )**

***Les deux parties sont largement indépendantes.***

Le diiodate de baryum  $Ba(IO_3)_2(s)$  que l'on nommera par la suite iodate de baryum est un sel peu soluble en solution aqueuse dont il est possible de vérifier expérimentalement la solubilité selon le protocole suivant : Une solution saturée en iodate de baryum est filtrée pour éliminer le précipité.

Un dosage par conductimétrie des ions baryum restant dans un volume donné du filtrat est effectué en les faisant précipiter par des ions sulfate à l'aide d'une solution de sulfate de sodium ( $2 Na^+; SO_4^{2-}$ ).

Parallèlement, il est possible de doser par oxydoréduction des ions iodate.

**Q1.** On rappelle que le baryum fait partie de la famille des alcalino-terreux. Ecrire l'équation de la réaction bilan de la dissolution du précipité d'iodate de baryum.

Exprimer le produit de solubilité  $K_s$  de l'iodate de baryum en fonction de la solubilité  $s$ .

## I - Dosage conductimétrique des ions baryum :

On considère une solution saturée en iodate de baryum ( $Ba^{2+}$ ;  $IO_3^-$ ). On la filtre pour récupérer 100 mL de filtrat. Dans  $V_1 = 50,0$  mL du filtrat précédent, est ajouté  $V_{eau} \approx 350$  mL d'eau. La burette est remplie avec une solution de sulfate de sodium à  $C_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le suivi du titrage par conductimétrie permet de tracer le graphe  $G = f(V)$  où  $G$  est la conductance de la solution et  $V$  est le volume du réactif titrant versé.

On rappelle que la conductance de la solution est proportionnelle à sa conductivité, celle-ci étant donnée par la loi de Kohlrausch :  $\sigma = \sum_i \Lambda_i^\circ [A_i]$  où  $\Lambda_i^\circ$  est la conductivité molaire (en  $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ) de l'ion  $A_i$  et  $[A_i]$  sa concentration.

**Q2.** Faire un schéma du dispositif expérimental, puis écrire l'équation de la réaction du titrage conductimétrique sachant que le sulfate de baryum est totalement insoluble en solution aqueuse. Quel est le rôle des 350 mL d'eau ?

**Q3.** On donne (en  $10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ) :

$\Lambda^\circ(H_3O^+) = 35$  ;  $\Lambda^\circ(OH^-) = 20$  ;  $\Lambda^\circ(Na^+) = 5$  ;  $\Lambda^\circ(Ba^{2+}) = 13$  ;  $\Lambda^\circ(SO_4^{2-}) = 16$  ;  $\Lambda^\circ(IO_3^-) = 7$ .

Prévoir quelle serait l'allure de la courbe  $G = f(V)$  ; On attend une justification qualitative avant et après l'équivalence.

**Q4.** Calculer la concentration en ions baryum sachant que l'équivalence est atteinte pour un volume de  $V_{eq1} = 11,0$  mL en sulfate de sodium.

## II – Dosage redox des ions iodate :

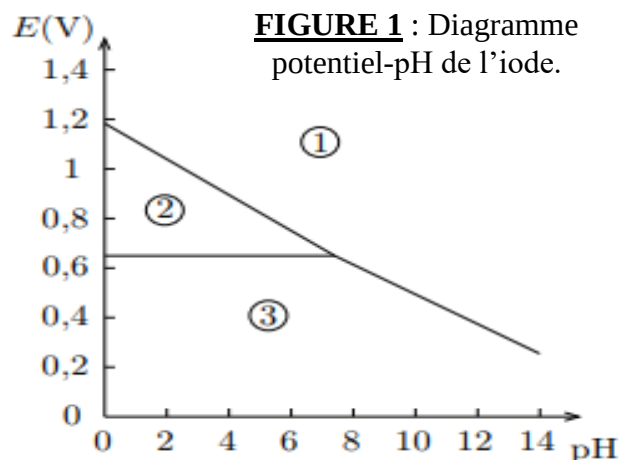
Dans 20 mL du filtrat contenant les ions iodate  $IO_3^-$ , on ajoute 10 mL d'iodure de potassium (KI) molaire et quelques  $\text{cm}^3$  d'acide chlorhydrique. La solution devient alors marron.

On dose ensuite cette solution colorée par du thiosulfate de sodium ( $2 Na^+$ ;  $S_2O_3^{2-}$ ) à  $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On note  $V_{eq2}$  ce nouveau volume équivalent.

On donne ci-dessous le diagramme potentiel-pH de l'élément iode. On se limite dans cette étude aux espèces suivantes : diiode  $I_{2(aq)}$ , ions iodate  $IO_3^-$  et ions iodure  $I^-$ . La concentration de chacune des espèces iodées est égale à  $c_T = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  sur les frontières.

**Q5.** Attribuer à chacun des domaines (①, ②, ③) du diagramme, une des espèces précédemment citées. Justifier.

**Q6.** Etablir l'expression littérale du potentiel  $E_{23}$  sur la frontière séparant les domaines 2 et 3 en fonction des concentrations de chacune des espèces. Calculer la valeur de ce potentiel frontière.



**Q7.** Expliquer pourquoi la solution devient marron, comme indiqué dans la description de l'expérience. Quelle espèce est alors formée ? Ecrire la réaction redox associée à la formation de cette espèce colorée (On attend des coefficients stœchiométriques entiers et minimaux). Comment appelle-t-on ce genre de réaction ? Exprimer la constante d'équilibre associée à cette réaction en fonction des  $E^\circ_1$  nécessaires. La calculer et conclure.

**Q8.** En déduire la relation entre la quantité de  $IO_3^-$  et la quantité de l'espèce marron, puis relier la quantité initiale d'ions iodate avec le volume équivalent  $V_{eq2}$  de la réaction de titrage par le thiosulfate et les concentrations nécessaires.

**Données :** Toutes les espèces citées ci-dessous sont incolores, sauf  $I_{2(aq)}$  qui a une couleur ocre ou brune selon la concentration.

Potentels standard à pH = 0 :

Couple	$I_{2(aq)} / I^-$ (aq)	$IO_3^-$ (aq) / $I_{2(aq)}$	$S_4O_6^{2-}$ (aq) / $S_2O_3^{2-}$ (aq)
$E^\circ(V)$	$E^\circ_1 = 0,62$	$E^\circ_2 = 1,20$	$E^\circ_3 = 0,08$

### EXERCICE 3 : Étude de traitements de quelques effluents :

(≈ 52 pts)

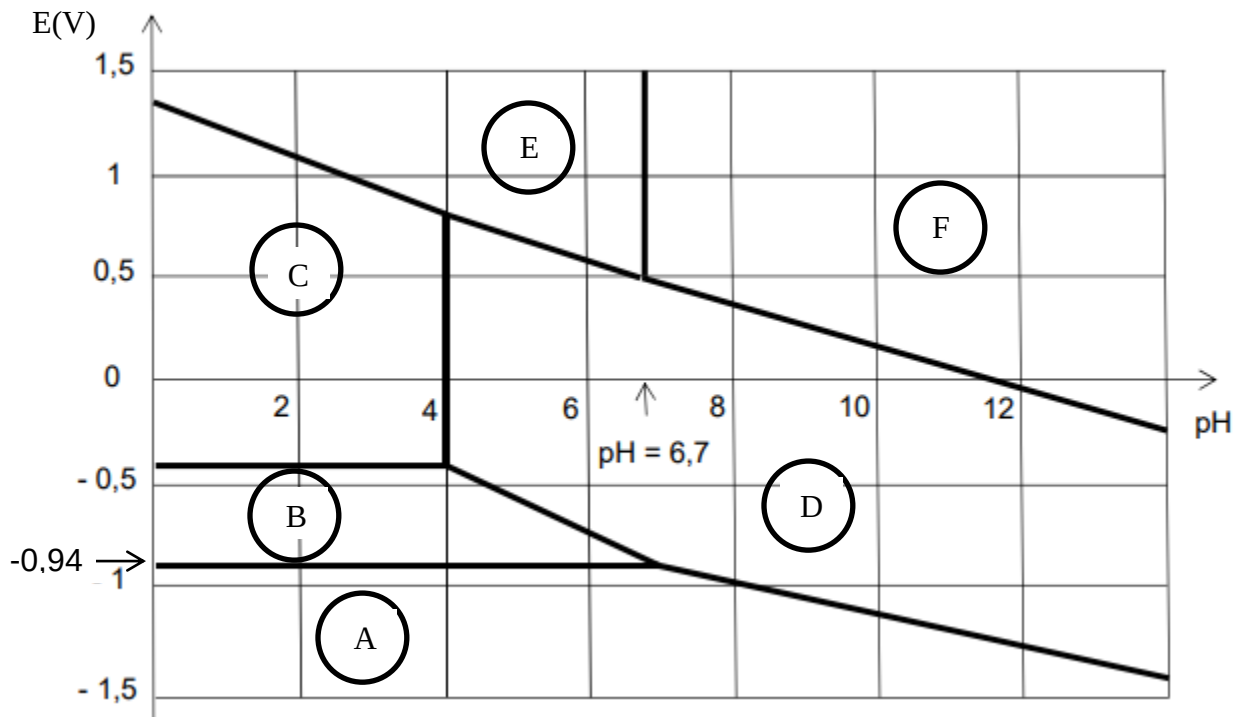
Dans l'industrie du cuir, des sels de chrome sont ajoutés aux bains de tannage pour rendre le cuir imputrescible. Ces sels ne réagissent que partiellement avec les peaux, 40 à 50 % du chrome n'est pas absorbé. Le chrome VI est classé cancérigène pour l'Homme (groupe 1 du CIRC, groupe 1A par l'Union Européenne et groupe A par l'US-EPA), mais uniquement lors d'une exposition par inhalation (US EPA, 1998). Les effluents doivent être traités de façon à respecter les normes de rejets en vigueur avant d'être rejetés.

**Les deux parties sont totalement indépendantes.**

#### I - Déchromatation :

La figure 1 correspond au diagramme E-pH du chrome, tracé pour une concentration totale en élément chrome dissous de  $C_0 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Les espèces prises en compte sont  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3(s)$ ,  $\text{Cr}_{(s)}$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$ .



**Figure 1** – Diagramme E-pH du chrome

**Q1.** Déterminer le nombre d'oxydation du chrome dans chacune des six espèces.

Montrer que le couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$  forme un couple acido-basique. Préciser lequel est l'acide et lequel est la base. Attribuer les différents domaines du diagramme potentiel-pH simplifié du chrome ci-dessus aux six espèces prises en compte.

**Q2.** Quel est le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de chrome III,  $\text{Cr}(\text{OH})_3(s)$ ? En déduire le produit de solubilité  $K_s$  de l'hydroxyde de chrome  $\text{Cr}(\text{OH})_3(s)$ .

**Q3.** En exploitant le diagramme, trouver la valeur numérique du potentiel standard  $E^\circ(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}_{(s)})$ .

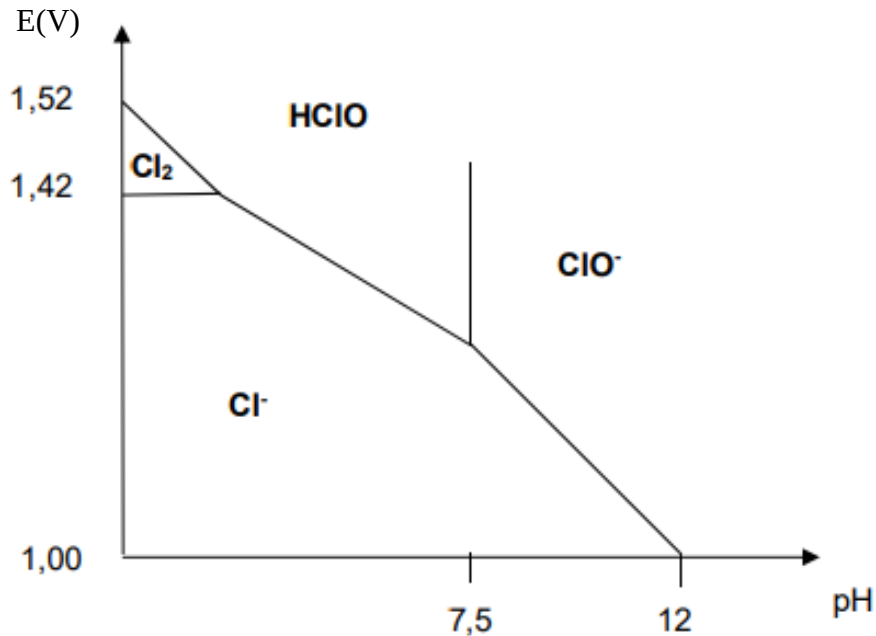
**Q4.** Lors de la déchromatation, les ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  sont réduits en milieu acide en ions  $\text{Cr}^{3+}$  par les ions  $\text{HSO}_3^-$  qui s'oxydent en ions  $\text{SO}_4^{2-}$ . Écrire la réaction chimique qui correspond à la réduction d'une mole de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Déterminer l'expression de la constante d'équilibre  $K_1$  associée à cette réaction en fonction de  $E^\circ_1$  et  $E^\circ_2$ , puis la calculer. Conclure.

## II - Décyanuration :

Les ions cyanure  $CN^-$  des eaux polluées, sont éliminés par oxydation, en milieu fortement basique, en ions  $CNO^-$ , à l'aide d'un excès d'eau de javel suivant la réaction :  $CN^- + ClO^- = CNO^- + Cl^-$ .

L'eau de javel sera assimilée ici à une solution équimolaire d'ions  $Cl^-$  et d'ions  $ClO^-$ .

La figure 2 correspond au diagramme E-pH du chlore, tracé pour une concentration totale en élément chlore dissous de  $C_0 = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



**Figure 2** – Diagramme E-pH du chlore

**Q5.** A l'aide du diagramme potentiel-pH, retrouver la valeur du  $pK_a$  du couple acido-basique  $HClO_{(aq)}/ClO^-_{(aq)}$ .

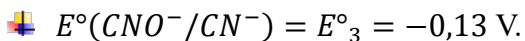
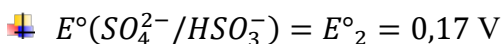
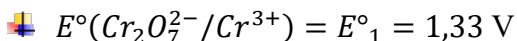
**Q6.** Justifier, **qualitativement**, à l'aide du diagramme E-pH de la figure 2, éventuellement complété, que la réaction  $CN^- + ClO^- = CNO^- + Cl^-$  est quasi-totale.

Le dichlore  $Cl_2$  est un gaz très toxique, voire mortel.

**Q7.** Pourquoi est-il déconseillé d'utiliser de l'eau de javel en milieu trop acide. Ecrire l'équation chimique qui se produit lorsqu'on acidifie trop fortement une solution d'eau de javel. Comment appelle-t-on ce type de réaction ?

### Données à 298 K :

Potentiels standards d'oxydoréduction :



Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}.$

## **PROBLEME : Problèmes d'un cabinet dentaire :**

(≈ 50 pts)

*Dans ce sujet, on s'intéresse à différents liens entre la physique-chimie et la santé buccodentaire.*

### ***Les trois parties sont totalement indépendantes.***

Toutes les données sont regroupées à la fin du sujet.

#### **I - Formation de tartre dans la bouche :**

Dans la bouche, la salive contient des ions  $Ca^{2+}$  à la concentration  $[Ca^{2+}] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le pH de la salive est égal à 6,75.

Du fait de la présence de dioxyde de carbone dans l'atmosphère (donc dans l'haleine), celui-ci se trouve en faible quantité dissout dans la salive à raison de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

**Q1.** Peut-il dans ces conditions, se former du tartre  $CaCO_{3(s)}$  sur les dents ?

#### **II - Produit de blanchiment pour les dents :**

Le peroxyde de carbamide est un solide cristallin blanc qui se dissout dans l'eau pour donner du peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée  $H_2O_{2(aq)}$ , cette eau oxygénée permettant notamment le blanchiment des dents. Le peroxyde de carbamide se décompose beaucoup plus lentement que le peroxyde d'hydrogène, car la présence d'urée stabilise le mélange et augmente la durée de son efficacité.

Les blanchissements nocturnes sont généralement composés de peroxyde de carbamide alors que les blanchissements diurnes sont composés de peroxyde d'hydrogène seul.

On se propose d'étudier les caractéristiques de l'eau oxygénée.

Lors d'un blanchiment dentaire, l'eau oxygénée est utilisée pour ses propriétés d'oxydo-réduction.

**Q2.** Écrire les demi-réactions électroniques associées aux couples d'oxydo-réduction de l'eau oxygénée.

**Q3.** Quelle transformation chimique est alors thermodynamiquement favorisée entre ces couples ? Justifier. Écrire l'équation modélisant cette transformation chimique et la nommer.

L'eau oxygénée possède aussi des propriétés acido-basiques à travers le couple acide-base  $H_2O_{2(aq)}/HO_2^-(aq)$ .

**Q4.** À 298 K, on considère une solution aqueuse d'eau oxygénée de concentration  $C = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Écrire l'équation de la réaction modélisant l'action de l'eau oxygénée sur l'eau et donner la valeur de la constante d'équilibre associée.

**Q5.** En déduire la valeur du pH de la solution en ne considérant que cette réaction. Commenter le résultat obtenu.

**Q6.** Une mesure de pH de la solution aqueuse d'eau oxygénée précédente donne pH = 6,95. Quelle réaction supplémentaire doit être prise en compte afin de justifier cette valeur de pH ? La nommer et l'écrire.

#### **III - Utilisation d'un autoclave :**

L'asepsie et l'hygiène sont primordiaux dans un cabinet dentaire : ainsi tous les instruments doivent être stérilisés à l'aide d'un autoclave. Nous nous proposons de comprendre l'intérêt d'un autoclave et aussi la façon dont sont transmises les données afin de certifier les stérilisations effectuées.

On s'intéresse d'abord au fonctionnement d'une cocotte-minute (ou autocuiseur), ustensile permettant la cuisson rapide des aliments, afin d'identifier ensuite les différences avec un autoclave.

— L'autocuiseur est constitué d'un cylindre rigide fermé par un couvercle, celui-ci étant muni d'une soupape d'échappement.

— De l'eau liquide est introduite dans l'autocuiseur, l'air étant à une température de  $T_0 = 293 \text{ K}$  et à une pression  $P_0 = 1 \text{ bar}$ . On ferme la cocotte-minute et on met à chauffer l'ensemble.



- La soupape commence à se soulever lorsque la différence de pression totale entre l'extérieur et l'intérieur est  $\Delta P = 0,69$  bar. Quand elle se soulève pour la première fois la température est de  $\theta_1 = 85$  °C.
- L'air est assimilable à un gaz parfait.
- Le mélange air et vapeur d'eau est supposé idéal.

**Q7.** Déterminer alors la valeur de la pression partielle de l'air  $P_1$  correspondante. En déduire la valeur de la pression partielle de la vapeur d'eau. On considère que la pression de la vapeur d'eau dans la cocotte est nulle au début du chauffage.

L'air est alors chassé progressivement de l'autocuiseur par l'intermédiaire de la soupape. Très vite il ne reste que de la vapeur d'eau au-dessus de l'eau liquide à la pression  $P_{sat} = P_0 + \Delta P$ . Entre 100 °C et 200 °C, on suppose que la pression de vapeur de l'eau obéit à la loi de Duperray  $P_{sat} = P_0 \left( \frac{t}{100} \right)^4$  avec  $P_0 = 1$  bar et  $t$  la température en °C.

**Q8.** Déterminer la valeur de la température lorsque tout l'air a été chassé de l'enceinte.

**Q9.** Pourquoi ne met-on pas de soupape réglée pour une différence de pression plus élevée ?

#### Autoclave à usage médical :

Un autoclave est un récipient métallique à fermeture extérieure hermétique, résistant à des pressions élevées. Il ne possède pas de soupape contrairement à l'autocuiseur. Expérimentalement on constate qu'une vapeur d'eau à 134 °C pendant trois minutes atteint le même niveau de stérilité que de l'air chaud pendant deux heures à 160 °C.

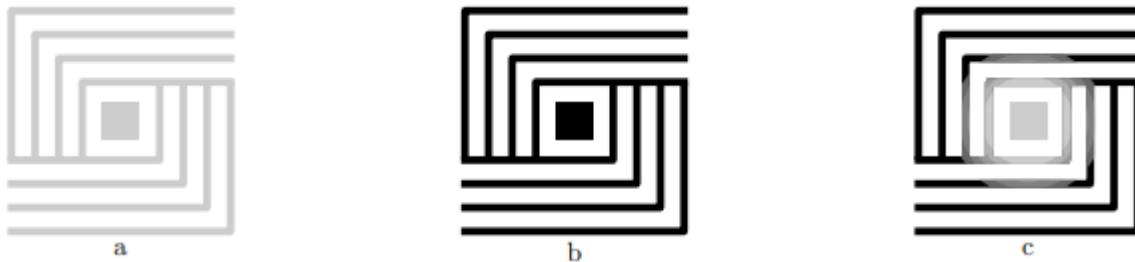
**Q10.** Lorsque de la vapeur d'eau est injectée dans l'autoclave à quoi doit-on veiller pour avoir la meilleure stérilisation possible ?

**Q11.** Quelle pression de la vapeur d'eau a-t-on atteint à 134 °C ? Commenter la valeur obtenue par rapport aux valeurs de l'autocuiseur.



**Figure 1 :** Autoclave à usage médical

Pour vérifier le bon fonctionnement de l'autoclave le dentiste doit effectuer régulièrement des tests notamment celui de Bowie et Dick. Lors d'un cycle à 134 °C pendant trois minutes sans aucun instrument, on place une feuille thermosensible au milieu d'un pack poreux composé de plusieurs couches de papier et de caoutchouc en mousse. Cette feuille a la caractéristique de changer de couleur (ici du gris au noir) lorsqu'elle est exposée à une certaine pression de vapeur d'eau saturée.



**Figure 2 :**

**Q12.** Parmi les images de feuille thermosensible issues de la procédure de test et présentées figure 2, déterminer, en le justifiant, laquelle des deux images b ou c correspond à un test réussi et laquelle à un test qui a échoué. Quel est l'intérêt de l'image a ?



**Données à 298 K :**Potentiels standards d'oxydoréduction :

Couples	$H_2O_{2(aq)}/H_2O_{(l)}$	$O_{2(g)}/H_2O_{2(aq)}$
$E^\circ(V)$	$E_1^\circ = 1,77$	$E_2^\circ = 0,68$

Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$ .Produit de solubilité de  $CaCO_{3(s)}$  :  $K_s(CaCO_{3(s)}) = 10^{-8,4}$ .Couples acido-basiques :

Couples	$CO_{2(aq)}/HCO_{3(aq)}^-$	$HCO_{3(aq)}^-/CO_{3(aq)}^{2-}$	$H_2O_{2(aq)}/HO_2^-(aq)$
$pKa$	$pKa1 = 6,4$	$pKa2 = 10,3$	$pKa3 = 11,6$