SUP MPSI 2 5 mai 2023. DEVOIR SURVEILLE DE SCIENCES PHYSIQUES N°8 (3H00)

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 <u>qualité de la rédaction</u> (vocabulaire, orthographe...) et <u>à la présentation de la copie</u> (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.

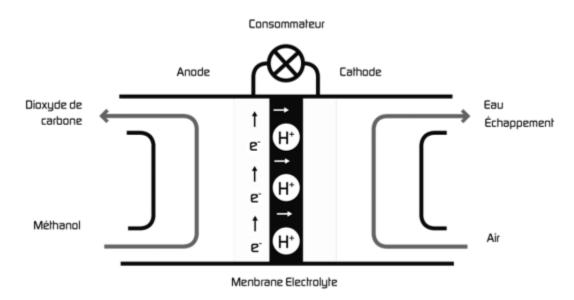
Le méthanol CH_3OH se stocke sous forme liquide et la recharge de la pile s'en trouve donc très aisée. On s'intéresse tout d'abord à la combustion du méthanol, puis à son utilisation dans une pile.

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 $CO_{2(q)}$ 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.



<u>Figure 1</u> – 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'oxydoréduction 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.

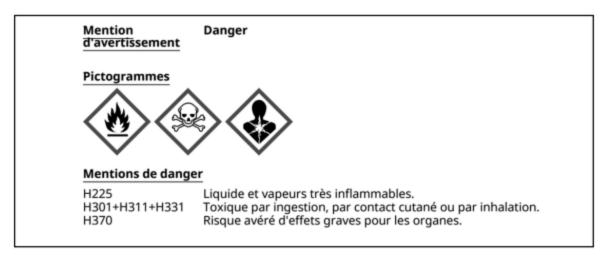


Figure 2 – Etiquetage sur une bouteille de méthanol

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

Données à 298 K:

- Densité du méthanol $CH_3OH_{(1)}: d \approx 0.80$.
- 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 ; $(\approx 50 pts)$

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 $C_1 = 5,00.10^{-2}$ 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 : $\sigma = \sum_i \Lambda^{\circ}_i \ [A_i]$ où Λ°_i est la conductivité molaire (en S.m ².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} S.m².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.

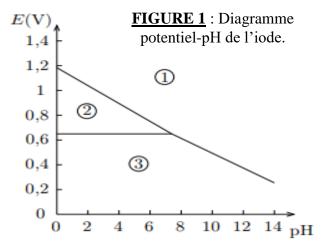
<u>II – Dosage redox des ions iodate</u>:

Dans 20 mL du filtrat contenant les ions iodate IO_3^- , on ajoute 10 mL d'iodure de potassium (KI) molaire et quelques cm³ d'acide chlorhydrique. La solution devient alors marron.

On dose ensuite cette solution colorée par du thiosulfate de sodium ($2 Na^+$; $S_2 O_3^{2-}$) à $C_2 = 10^{-2}$ 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 $IO_{3(aq)}^{-}$ et ions iodure $I^{-}_{(aq)}$. 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_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.

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

Potentiels standard à pH = 0:

Couple	$I_{2 \text{ (aq)}}/I^{-}$ (aq)	IO_3^- (aq) / I_2 (aq)	$S_4 O_6^{2-}$ (aq) $/ S_2 O_3^{2-}$ (aq)
E°(V)	$E_{1}^{\circ} = 0.62$	$E_{2}^{\circ} = 1,20$	$E^{\circ}_{3} = 0.08$

EXERCICE 3 : Étude de traitements de quelques effluents :

 $(\approx 52 pts)$

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 cancérogène 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 $Cr_2O_7^{2-}$, Cr^{2+} , Cr^{3+} , $Cr(OH)_{3(S)}$, $Cr_{(S)}$ et CrO_4^{2-} .

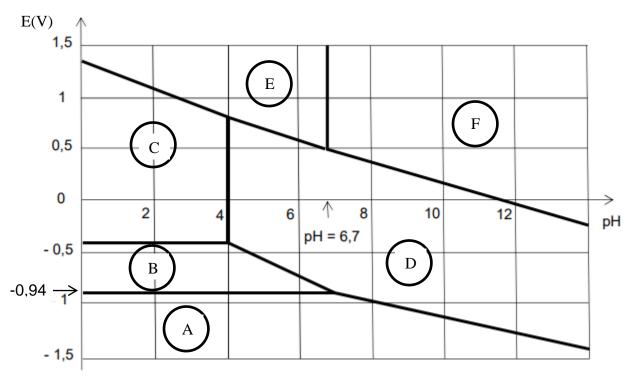


Figure 1 – Diagramme E-pH du chrome

- Q1. Déterminer le nombre d'oxydation du chrome dans chacune des six espèces.
- Montrer que le couple $Cr_2O_7^{2-}/CrO_4^{2-}$ 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, $Cr(OH)_{3(s)}$? En déduire le produit de solubilité K_s de l'hydroxyde de chrome $Cr(OH)_{3(s)}$.
- **Q3.** En exploitant le diagramme, trouver la valeur numérique du potentiel standard $E^{\circ}(Cr^{2+}/Cr_{(s)})$.
- **Q4.** Lors de la déchromatation, les ions $Cr_2O_7^{2-}$ sont réduits en milieu acide en ions Cr^{3+} par les ions HSO_3^- qui s'oxydent en ions SO_4^{2-} . Écrire la réaction chimique qui correspond à la réduction **d'une mole** de $Cr_2O_7^{2-}$. Déterminer l'expression de la constante d'équilibre K_1 associée à cette réaction en fonction de E°_1 et E°_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 Cl^- .

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

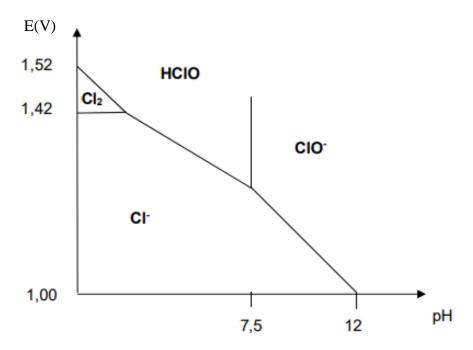


Figure 2 – Diagramme E-pH du chlore

Q5. A l'aide du diagramme potentiel-pH, retrouver la valeur du pKa 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:

- + $E^{\circ}(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = E^{\circ}_1 = 1.33 \text{ V}$
- $+ E^{\circ}(SO_4^{2-}/HSO_3^{-}) = E^{\circ}_2 = 0.17 \text{ V}$
- \bullet $E^{\circ}(CNO^{-}/CN^{-}) = E^{\circ}_{3} = -0.13 \text{ V}.$

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

PROBLEME: Problèmes d'un cabinet dentaire:

 $(\approx 50 pts)$

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 $[Ca^{2+}] = 3.10^{-2}$ 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. 10⁻³ 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 $C = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 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 $T_0 = 293$ K et à une pression $P_0 = 1$ 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?

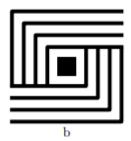
Q11. Quelle pression de la vapeur d'eau a-t-on atteint à 134 °C? Commenter la valeur obtenue par rapport aux valeurs de l'autocuiseur.



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.





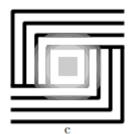


Figure 2:

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°(V)	$E_1^{\circ} = 1,77$	$E_2^{\circ} = 0.68$

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

Produit de solubilité de $CaCO_{3(s)}$: $K_s(CaCO_{3(s)}) = 10^{-8.4}$. Couples acido-basiques:

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

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

 $(\approx 25 pts)$

(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 :

$$CH_3OH_{(l)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}.$$

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

Déterminons la quantité de matière de méthanol n_{CH_3OH} contenue dans 5,0 L: $n_{CH_3OH} = \frac{m_{CH_3OH}}{M_{CH_3OH}} = \frac{\rho_{CH_3OH}V}{M_{CH_3OH}}$

De plus,
$$d = \frac{\rho_{CH_3OH}}{\rho_{eau}}$$
; Donc $\rho_{CH_3OH} = d \rho_{eau}$; Ainsi : $n_{CH_3OH} = \frac{d \rho_{eau} V}{M_{CH_3OH}}$ avec $\rho_{eau} = 1 \text{ kg.L}^{-1} = 1000 \text{ g.L}^{-1}$.

$$\underline{AN}: n_{CH_3OH} = \frac{0.8 \times 1000 \times 5}{32}$$
; On obtient: $\underline{n_{CH_3OH}} = 125$ moles d'éthanol.

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

$$\underline{AN}: V_{eau} = \frac{250 \times 18}{1000}$$
; On obtient $\underline{V_{eau}} = 4.5 \underline{L}$.

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 CO_2/CH_3OH (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 O_2/H_2O (0/-II).

Q4. A l'anode, couple CO_2/CH_3OH (IV/-II): $CO_2 + 6e^- + 6H^+ = CH_3OH + H_2O$ A écrire dans le sens d'une **oxydation**: $CH_3OH + H_2O = CO_2 + 6e^- + 6H^+$. A la cathode, couple O_2/H_2O (0/-II): $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- + 2H^+ = H_2O$: 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 :
$$CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 = CO_2 + 2H_2O$$
.

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 ;

 $(\approx 50 pts)$

2*s*

(D'après Banque PT 2022)

Q1. Réaction de dissolution du précipité :

$$Ba(IO_3)_{2(s)} = Ba^{2+}_{(aq)} + 2IO_{3(aq)}^{-}$$

S

Pour exprimer la solubilité, on met le précipité en excès ; EI: EE: Excès

Alors $K_s = [Ba^{2+}]_{eq} [IO_3^-]_{eq}^2 = s \times (2s)^2$; Soit : $K_s = 4 s^3$.

I - Dosage conductimétrique des ions baryum :

Q2. Dispositif expérimental ci-contre.

Réaction du dosage : $Ba^{2+}_{(aq)} + SO_{4-(aq)}^{2-} = Ba(SO_4)_{(s)}$.

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 2 Na^+ . Les ions SO_4^{2-} réagissent.

En utilisant la loi de Kohlrausch : $\sigma = \sum_{i} \Lambda^{\circ}_{i} [A_{i}]$,

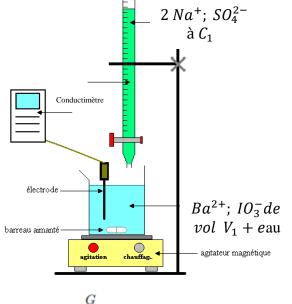
 $\Lambda^{\circ}(Ba^{2+}) = 13 > 2 \Lambda^{\circ}(Na^{+}) = 2 \times 5 = 10.$

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

Après l'équivalence, on ajoute des ions 2 Na^+ 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 :



 V_{eq1}

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

Soit
$$n_0(Ba^{2+}) = n_{eq}(SO_4^{2-}) = C_1 V_{eq1}$$

Ou encore : $[Ba^{2+}] V_1 = C_1 V_{eq1}$; Ainsi : $[Ba^{2+}] = \frac{c_1 V_{eq1}}{V_1}$.

<u>AN</u>: $[Ba^{2+}] = \frac{0.05 \times 11}{50}$; On obtient: $[\underline{Ba^{2+}}] = \underline{s} = 1, 1. 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.



- **Q5.** Dans I_2 : no(I) = **0**; Dans I^- : no(I)= - I; Dans IO_3^- : no(I) = V.
- ightharpoonup Diagramme primitif: no = f(pH).

U	
no pH	0 14
V	IO_{3}^{-}
0	I_2
-I	I^-

D'où la correspondance :

- B ou la correspondance :		
① $\leftrightarrow IO_3^-$ (aq)	$\textcircled{2} \leftrightarrow I_{2 \text{ (aq)}}$	$\textcircled{3} \leftrightarrow I^{-}_{(\mathrm{aq})}$

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

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

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

A la frontière : $E_{23} = E^{\circ}(I_{2 \text{ (aq)}}/I^{-}_{\text{(aq)}} - 0.03 \log c_T$.

<u>AN</u>: $E_{23} = 0.62 - 0.03 \log(0.1)$; On trouve: <u>**E**₂₃ = **0.65** V</u>.

Q7. D'après la description qui est faite du dosage, on obtient la coloration marron en mélangeant 10⁻₃ et 1⁻ 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.

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

\leftarrow Couple I_2 / I^- .

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

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

Réaction de médiamutation :

 $2IO_{3}^{-}_{(aq)} + 10I_{(aq)}^{-} + 12H^{+} = 6I_{2}_{(aq)} + 6H_{2}O \text{ ou encore : } IO_{3}^{-}_{(aq)} + 5I_{(aq)}^{-} + 6H^{+} = 3I_{2}_{(aq)} + 3H_{2}O.$ Constante d'équilibre : $K = \frac{[I_{2}]_{eq}^{3}}{[IO_{3}^{-}]_{eq}[I^{-}]_{eq}^{5}[H^{+}]_{eq}^{6}}.$

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 : $E(IO_3^-/I_2) = E_2^{\circ} + \frac{0.06}{10} \log \left(\frac{[IO_3^-]^2 [H^+]^{12}}{I_{I.} 1} \right)$

Relation de Nernst au $2^{\text{ème}}$ couple : $E(I_2/I^-) = E_1^{\circ} + \frac{0.06}{2} \log \left(\frac{[I_2]}{[I^{-1}]^2}\right) = E_1^{\circ} + 0.06 \log \left(\frac{\sqrt{[I_2]}}{[I^{-1}]}\right)$

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

D'où:
$$E_2^{\circ} + \frac{0.06}{10} \log \left(\frac{[IO_3^{-}]_{eq}^2 [H^+]_{eq}^{-12}}{[I_2]_{eq}} \right) = E_1^{\circ} + 0.06 \log \left(\frac{\sqrt{[I_2]_{eq}}}{[I^-]_{eq}} \right)$$

(× 5), il vient :
$$5 E_2^{\circ} + 0.06 \log \left(\frac{[IO_3^{-}]_{eq} [H^{+}]_{eq}^{6}}{\sqrt{[I_2]_{eq}}} \right) = 5 E_1^{\circ} + 0.06 \log \left(\frac{[I_2]_{eq}^{5/2}}{[I^{-}]_{eq}^{5}} \right)$$

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 <u>réaction de dismutation est totale.</u>

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 : $I_{2 \text{ (aq)}} + 2 e^{-} = 2 I^{-}_{\text{(aq)}}$

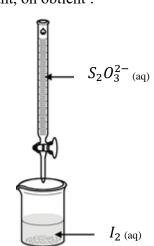
Deuxième demi équation redox : $2 S_2 O_3^{2-}$ $_{(aq)} = S_4 O_6^{2-}$ $_{(aq)} + 2 e^-$

D'où la réaction de dosage : $2 S_2 O_3^{2-} (aq) + I_2 (aq) = S_4 O_6^{2-} (aq) + 2 I_{(aq)}^{-}$.

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

Soit
$$n_0(I_2) = \frac{n_{eq}(s_2 o_3^{2-})}{2} = \frac{c_2 v_{eq2}}{2}$$

Or, on a vu que $n(IO_3^-) = \frac{n(I_2)}{2}$, ainsi ; $n(IO_3^-) = \frac{C_2V_{eq2}}{2}$.



EXERCICE 3 : Étude de traitements de quelques effluents :

 $(\approx 52 pts)$

(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 :

- \bullet 0 dans $Cr_{(s)}$ et +II dans Cr^{2+} .
- + HII 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 : $Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2 CrO_4^{2-} + 2 H^+$: Couple $Cr_2O_7^{2-} / CrO_4^{2-}$, car c'est $Cr_2O_7^{2-}$ qui libère les protons.
 - \perp 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	$\mathit{Cr}_{(s)}$	

Et par identification:

Espèce	A	В	С	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 : $Cr(OH)_{3(s)} = Cr^{3+} + 3OH^{-}$.

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

Doù
$$K_s = C_0 \times Ke^3 \times 10^{3pH_{lim}}$$
;
On lit: $pH_{lim} = 4$; $AN : K_s = 10^{-1} \times 10^{-42} \times 10^{3\times4}$; On trouve: $K_s = 1.10^{-31}$.

Q3. Couple $\mathcal{C}r^{2+}$ / $\mathcal{C}r_{(s)}$: ½ équation redox : $\mathcal{C}r^{2+}$ + 2 e^- = $\mathcal{C}r_{(s)}$.

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
$$E_{Front}(Cr^{2+}/Cr_{(s)}) = E^{\circ}(Cr^{2+}/Cr_{(s)}) + 0.03 \log(C_0)$$

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 $E_{Front}(Cr^{2+}/Cr_{(s)}) = -0.94 \text{ V}$.

AN:
$$E^{\circ}(Cr^{2+}/Cr_{(s)}) = -0.94 - 0.03 \log(10^{-1}) = -0.94 + 0.03$$
; On obtient : $E^{\circ}(Cr^{2+}/Cr_{(s)}) = -0.91 \text{ V}$.

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

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

Couple
$$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$$
: ½ équation redox : $\frac{1}{2}Cr_2O_7^{2-} + 3e^- + 7H^+ = Cr^{3+} + \frac{7}{2}H_2O$. (× 2)

Couple SO_4^{2-}/HSO_3^{-} (VI/IV): ½ équation redox : $SO_4^{2-} + 2e^- + 3H^+ = HSO_3^- + H_2O$

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

Dans le sens inverse, il vient : $HSO_3^- + H_2O = SO_4^{2-} + 2e^- + 3H^+$. (× 3) Il vient l'équation <u>bilan d'oxydoréduction</u> : $Cr_2O_7^{2-} + 3HSO_3^- + 5H^+ = 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 4H_2O$.

Q4 (suite). Calcul de la constante d'équilibre :
$$K_1 = \frac{[cr^{3+}]_{eq}^2 [so_4^{2-}]_{eq}^3}{[cr_2o_7^{2-}]_{eq}[Hso_3^-]_{eq}^3 [H^+]_{eq}^5}$$
.

Demi-équation redox : $\frac{1}{2} Cr_2O_7^{2-} + 3e^- + 7H^+ = Cr^{3+} + \frac{7}{2}H_2O$.

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

♣ Demi-équation redox :
$$SO_4^{2-} + 2e^- + 3H^+ = HSO_3^- + H_2O_3^-$$

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

A l'équilibre :
$$E_{1eq} = E_{2eq}$$

$$Soit: E^{\circ}_{1} + 0.02 \log \left(\frac{\left[cr_{2}o_{7}^{2-} \right]^{1/2}_{eq} [H^{+}]^{7}_{eq}}{\left[cr^{3+} \right]_{eq}} \right) = E^{\circ}_{2} + 0.03 \log \left(\frac{\left[So_{4}^{2-} \right]_{eq} [H^{+}]^{3}_{eq}}{\left[HSO_{3}^{-} \right]_{eq}} \right)$$

$$(\times 6) ; \text{D'où} : 6 E_1^{\circ} + 0.06 \log \left(\frac{[cr_2 o_7^{2-}]_{eq} [H^+]^{14}_{eq}}{[cr^{3+}]_{eq}^2} \right) = 6 E_2^{\circ} + 0.06 \log \left(\frac{[so_4^{2-}]_{eq}^{3} [H^+]^{9}_{eq}}{[Hso_3^{-}]_{eq}^{3}} \right)$$

Soit:
$$6(E_1^{\circ} - E_2^{\circ}) = 0.06 \log \left(\frac{\left[SO_4^{2-}\right]_{eq}^3 \left[Cr^{3+}\right]_{eq}^2}{\left[HSO_3^{-}\right]_{eq}^3 \left[Cr_2O_7^{2-}\right]_{eq}\left[H^{+}\right]_{eq}^5} \right) = 0.06 \log (K_1)$$

Ainsi: $K_1 = 10^{\frac{6}{0.06}(E_1^{\circ} - E_2^{\circ})}$; Ou encore: $K_1 = 10^{\frac{(E_1^{\circ} - E_2^{\circ})}{0.01}}$

Ainsi:
$$K_1 = 10^{\frac{6}{0.06}(E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2)}$$
; Ou encore: $K_1 = 10^{\frac{(E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2)}{0.01}}$

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

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

II - Décyanuration :

Q5. Détermination du pKa du couple : HClO / ClO :

Réaction A/B :
$$HClO = ClO^- + H^+$$
;

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

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

Soit
$$pKa = pH_{Front}$$
;

On lit
$$pKa(HClO / ClO^-) \approx 7.5$$
.

Q6. Il faut superposer les diagrammes E-pH

du chlore et du cyanure :

$$E^{\circ}(CNO^{-}/CN^{-}) = E^{\circ}_{3} = -0.13 \text{ V}.$$

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

½ équation redox :

$$CNO^{-} + 2e^{-} + 2H^{+} = CN^{-} + H_{2}O$$

$$E_3 = E_3^{\circ} + 0.03 \log \left(\frac{[CNO^{-}][H^{+}]^2}{[CN^{-}]} \right)$$

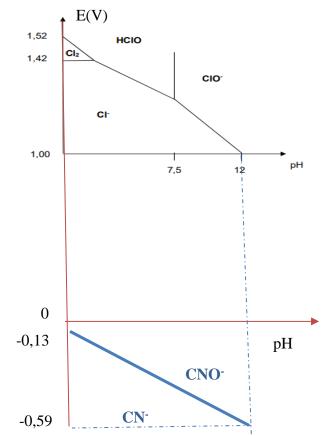
A la frontière :
$$[CN^-] = [CNO^-]$$

Soit :
$$E_{3Front} = E_3^{\circ} + 0.03 \log([H^+]^2)$$

Ou encore :
$$E_{3Front} = E_3^{\circ} - 0.06 pH$$

Soit:
$$E_{3Front} = E_3^{\circ} + 0.03 \log([H^+]^2)$$

Ou encore: $E_{3Front} = E_3^{\circ} - 0.06 pH$
Ainsi, en pH = 12, $E_{3Front} = -0.13 - 0.06 \times 12$



Soit E = - 0,59 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 : $CN^- + ClO^- = CNO^- + Cl^-$.

Q7. Point de vue thermodynamique:

- Pour pH < pKa = 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 .
- Ltude 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 : $2 HClO + 2 e^- + 2 H^+ = Cl_2 + 2 H_2O$

- Couple Cl_2 / Cl^- : (0/-I); 1/2 équation redox : $Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$; Sens réel : **2** $Cl^- = Cl_2 + 2e^-$.
- Bilan par addition, il vient : $2 HClO + 2 Cl^- + 2 H^+ = 2 Cl_2 + 2 H_2O$
- Et par simplification, on obtient : $\overline{HClO + Cl^- + H^+ = Cl_2 + H_2O}$; Réaction de médiamutation ; On peut aussi proposer : $\overline{ClO^- + Cl^- + 2H^+ = Cl_2 + H_2O}$.

Conclusion : Cl₂ étant très toxique, il ne faut pas acidifier une solution d'eau de Javel.

PROBLEME: Problèmes d'un cabinet dentaire :

(D'après Centrale Supelec TSI 2022)

I - Formation de tartre dans la bouche :

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

donc si: $Q_{rEI} > K_s(CaCO_{3(s)}) = 10^{-8.4}$.

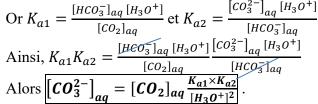
Réaction susceptible de se produire : $Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_{3(s)}$

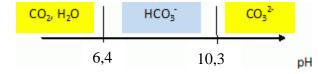
D'après la réaction de précipitation : $Q_{rEI} = [Ca^{2+}]_i [CO_3^{2-}]_i$

On connait $[Ca^{2+}]_i = 3.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, mais pas celle en CO₃²⁻.

Et d'après l'énoncé, $[CO_2]_{(aa)} = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Il nous faut $[CO_3^{2-}]_i$:

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





Le pH est égal à 6,75 donc
$$[\underline{H_3O^+}] = 10^{-6,75} \text{ mol.L}^{-1}$$
.
AN: $[CO_2]_{aq} = \frac{2.10^{-3}}{3,2.10^{-14}} \cdot 10^{-6,4} \times 10^{-10,3}$; On obtient $[\underline{CO_3^{2-}}]_{aq} = 1,25.10^{-6} \text{ molL}^{-1}$.
Alors $Q_{rEI} = 3.10^{-2} \times 1,25.10^{-6}$; On obtient : $Q_{rEI} = 3,75.10^{-8} > K_s(CaCO_{3(s)}) = 10^{-8,4} \approx 4.10^{-9}$

Alors
$$Q_{rEI} = 3.10^{-2} \times 1,25.10^{-6}$$
; On obtient: $Q_{rEI} = 3,75.10^{-8} > K_s(caco_{3(s)}) = 10^{-8,4} \approx 4.10^{-9}$

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

II - Produit de blanchiment pour les dents :

Q2. Couple $H_2O_{2(aq)}/H_2O_{(l)}$: (-I ;-II); Attention, dans $H_2O_{2(aq)}$, no(0) = -I; c'est une exception!! $\frac{1}{2}$ équation redox : $\frac{1}{2} H_2 O_{2(aq)} + 1 e^- + 1 H^+ = H_2 O_{(l)}$ ou $H_2 O_{2(aq)} + 2 e^- + 2 H^+ = 2 H_2 O_{(l)}$. \leftarrow Couple $O_{2(g)}/H_2\overline{O_{2(ag)}:(0:-I)}$

* Couple $U_{2(g)}/H_2U_{2(aq)}$: (U:-1)

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

- 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 <u>réaction se fait entre l'oxydant le plus fort sur le réducteur le plus fort</u> selon la réaction d'oxydoréduction : $2 H_2 O_{2(aq)} = 2 H_2 O_{(l)} + O_{2(g)}$; Ainsi, le nombre d'oxydation de l'oxygène augmente et diminue dans la même réaction, il s'agit d'une réaction de dismutation.
- Q4. Couple acidobasique $H_2O_{2(aq)}/HO_2^-_{(aq)}$: $H_2O_{2(aq)} + H_2O_{(l)} = HO_2^-_{(aq)} + H_3O_{(aq)}^+$. La constante d'équilibre est $K_{eq} = Ka3 = 10^{-pKa3} = 2, 5. 10^{-12}$.
- On reprend la réaction précédente : **Réaction négligeable** car $K_{eq} = Ka3 = 2,5.10^{-12}.<10^{-3}$ **Q5.** $H_2O_{2(aq)} + H_2O_{(l)} = HO_{2(aq)} + H_3O_{(aq)}^+$; Avec $K_{eq} = Ka3 = 2.5.10^{-12}.<10^{-3}$

EI
$$C$$
 Excès

EE
$$C$$
 ε ;

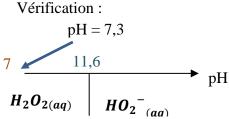
$$Ka3 = \frac{[Ho_2^{-}]_{eq}[H_3O^{+}]_{eq}}{[H_2O_{2(aq)}]_{eq}} = \frac{[H_3O^{+}]_{eq}^{2}}{c}; \text{Soit} : [H_3O^{+}]_{eq} = \sqrt{C \times K_{a3}}$$
Et $\mathbf{pH} = -\log [H_3O^{+}]_{eq} = \frac{1}{2} (pK_{a3} - \log C)$; $\underline{AN} : \mathbf{pH} = 7.3.$

Et
$$\mathbf{pH} = -\log [H_3 O^+]_{eq} = \frac{1}{2} (pK_{a3} - \log C)$$
 ; $\underline{AN} : \mathbf{pH} = 7.3$

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

<u>Conclusion</u>: 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).

Q6. Bilan des acides et des bases présents :



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

Il faudrait donc tenir compte de la réaction secondaire :

<u>L'autoprotolyse de l'eau</u> : $2 H_2 O_{(l)} = H_3 O_{(aq)}^+ + O H_{(aq)}^-$

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 $\boxed{P_1 = P_0 \frac{T_1}{T_0}}$; $\underline{AN} : P_1 = 1 \frac{273 + 85}{293}$; On obtient $\underline{P_1} \approx 1.22 \ bar.$

4 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 $P_f = P_0 + \Delta P = 1,69$ bar.

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

Alors $P_{eau} = P_0 + \Delta P - P_{air} = P_0 + \Delta P - P_1$. AN: $P_{eau} = 1,69 - 1,22$; On obtient $P_{eau} = 0,47$ bar au moment où la soupape se soulève.

Q8. Lorsque tout l'air a été chassé $P_{sat} = P_0 + \Delta P = 1,69$ 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 $\underline{P'_{sat}} \approx 3.22 \text{ bar.}$

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.