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* ***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 : ***(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 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.*

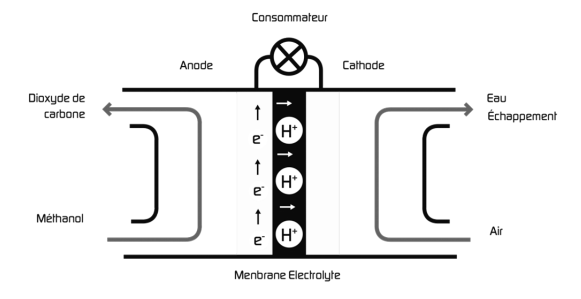
**I – Étude de la combustion de l’éthanol liquide dans l’air :**

**Q1.** Écrire l’équation de combustion complète du méthanol liquide dans l’air. On obtient du dioxyde de carbone gazeux 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.



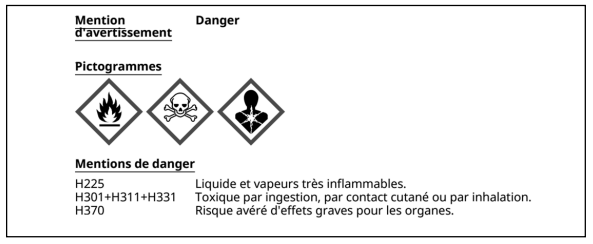
**Figure 1** – Principe de fonctionnement d’une pile à combustible au méthanol (Source EFOY)

**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  : .
* Masse molaire moléculaire du méthanol : g.mol-1.
* Masse molaire moléculaire de l’eau : g.mol-1.
* Masse volumique de l’eau liquide : kg.m-3.
* 1 kWh = 3,6.10 6 J.
* On rappelle que l’air contient 20 % de dioxygène.

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

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

Le diiodate de baryum 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 ().

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 de l’iodate de baryum en fonction de la solubilité .

**I - Dosage conductimétrique des ions baryum :**

On considère une solution saturée en iodate de baryum . On la filtre pour récupérer 100 mL de filtrat. Dans 50,0 mL du filtrat précédent, est ajouté 350 mL d’eau. La burette est remplie avec une solution de sulfate de sodium à 5,00.10-2 mol.L-1.

Le suivi du titrage par conductimétrie permet de tracer le graphe où est la conductance de la solution et 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 :  où est la conductivité molaire (en S.m 2.mol -1) de l’ion et 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) :

°() = 35 ; °() = 20 ; °() = 5 ; °() = 13 ; °() = 16 ; °() = 7.

Prévoir quelle serait l’allure de la courbe  ; 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

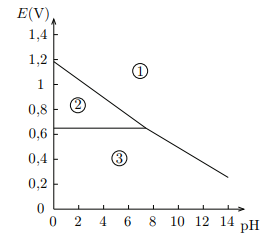
11,0 mL en sulfate de sodium.

**II – Dosage redox des ions iodate :**

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

On dose ensuite cette solution colorée par du thiosulfate de sodium ( ) à 10-2 mol.L-1. On note 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 , ions iodate et ions iodure . La concentration de chacune des espèces iodées est égale à = 0,10 mol.L−1 sur les frontières.



**FIGURE 1** : Diagramme potentiel-pH de l’iode.

**Q5.**  Attribuer à chacun des domaines (➀, ➁, ➂) du diagramme, une des espèces précédemment citées. Justifier.

**Q6.** Etablir l’expression littérale du potentiel E23 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 nécessaires. La calculer et conclure.

**Q8.** En déduire la relation entre la quantité de et la quantité de l’espèce marron, puis relier la quantité initiale d’ions iodate avec le volume équivalent de la réaction de titrage par le thiosulfate et les concentrations nécessaires.

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

Potentiels standard à pH = 0 :

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Couple | (aq) /  (aq) | (aq) /  (aq) | (aq) / (aq) |
| E°(V) | 0,62 | 1,20 | 0,08 |

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

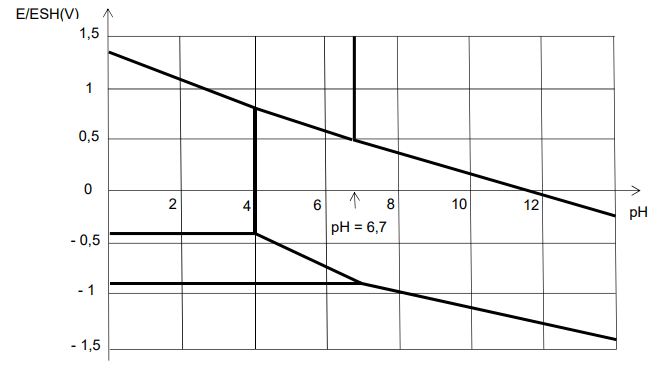
***Les deux parties sont totalement indépendantes.***

**I - Déchromatation :**

La figure 1 correspond au diagramme E-pH du chrome, tracé pour une concentration totale en élément chrome dissous de 10-1 mol·L-1.

Les espèces prises en compte sont , , , , et .

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



F

E

C

A

B

D

-0,94

E(V)

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

Montrer que le couple /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, ? En déduire le produit de solubilité de l’hydroxyde de chrome .

**Q3.** En exploitant le diagramme, trouver la valeur numérique du potentiel standard .

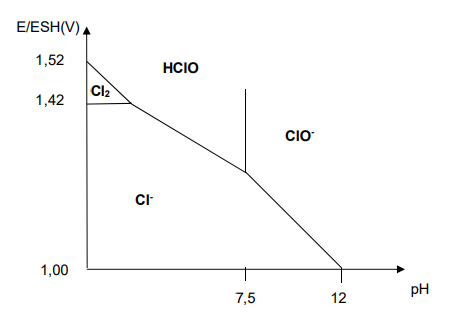
**Q4.** Lors de la déchromatation, les ions sont réduits en milieu acide en ions par les ions qui s’oxydent en ions . Écrire la réaction chimique qui correspond à la réduction **d’une mole** de . Déterminer l’expression de la constante d’équilibre associée à cette réaction en fonction de et , puis la calculer. Conclure.

**II - Décyanuration :**

Les ions cyanure des eaux polluées, sont éliminés par oxydation, en milieu fortement basique, en ions , à l’aide d’un excès d’eau de javel suivant la réaction : .

L’eau de javel sera assimilée ici à une solution équimolaire d’ions et d’ions .

La figure 2 correspond au diagramme E-pH du chlore, tracé pour une concentration totale en élément chlore dissous de 10-1 mol·L-1.



E(V)

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

**Q5.** A l’aide du diagramme potentiel-pH, retrouver la valeur du du couple acido-basique

(aq)/ (aq).

**Q6.** Justifier, **qualitativement,** à l’aide du diagramme E-pH de la figure 2, éventuellement complété, que la réaction est quasi-totale.

Le dichlore 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 :

* V
* V
* V.

Produit ionique de l’eau :

**PROBLEME :** Problèmes d’un cabinet dentaire : ***(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 à la concentration 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 mol.L-1.

**Q1.** Peut-il dans ces conditions, se former du tartre 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 , 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 .

**Q4.** À 298 K, on considère une solution aqueuse d’eau oxygénée de concentration 𝐶 = 1 × 10–3 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 = 293 K et à une pression = 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 Δ𝑃 = 0,69 bar. Quand elle se soulève pour la première fois la température est de = 85 °C.

— L’air est assimilable à un gaz parfait.

— Le mélange air et vapeur d’eau est supposé idéal.

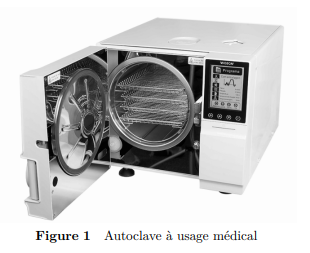
**Q7.** Déterminer alors la valeur de la pression partielle de l’air correspondante. En déduire la valeur de la pression partielle de la vapeur d’eau. On considère que la pression de la vapeur d’eau dans la cocotte est nulle au début du chauffage.

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 . Entre 100 °C et 200 °C, on suppose que la pression de vapeur de l’eau obéit à la loi de Duperray avec = 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 :



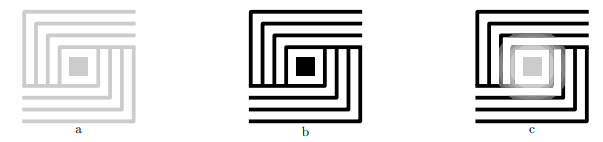
**Figure 1** : Autoclave à usage médical

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.

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 |  |  |
| E°(V) | 1,77 | 0,68 |

Produit ionique de l’eau :

Produit de solubilité de  : .

Couples acido-basiques :

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Couples |  |  |  |
|  | = 6,4 | = 10,3 | = 11,6 |

SUP MPSI 2 CORRIGE du DS 8 **du 5 mai 2023.**

**EXERCICE 1 :** Étude d’une pile à combustible au méthanol : ***(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 contenue dans 5,0 L :

De plus,  ; Donc  ; Ainsi : avec kg.L-1.= 1000 g.L-1.

AN : ; On obtient :  **moles d’éthanol**.

On va donc fabriquer **250 moles d’eau** qui ont un volume : .

AN :  ; On obtient  **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 , le no()=IV et dans , le no()= - II

**A l’anode, on considère donc le couple (IV/-II).**

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

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

**A la cathode, on considère donc le couple (0/-II).**

**Q4.** A l’anode, couple (IV/-II) :

A écrire dans le sens d’une **oxydation** : .

A la cathode, couple (0/-II) : **:** 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 : .

**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 ; ***(pts)***

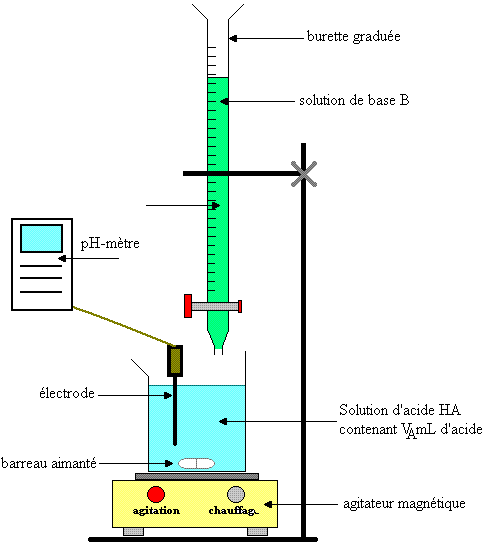
***(D’après Banque PT 2022)***

**Q1.** Réaction de dissolution du précipité : .

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

EE : Excès

Alors  ; Soit : .



Conductimètre

au

**I - Dosage conductimétrique des ions baryum :**

**Q2**. Dispositif expérimental ci-contre.

Réaction du dosage : .

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 et on ajoute .

Les ions réagissent.

En utilisant la loi de Kohlrausch : ,

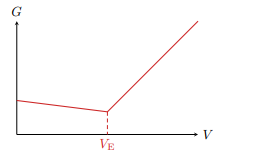
°() = 13 > °() = 5 = 10.

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

Après l’équivalence, on ajoute des ions et 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

Ou encore :  ; Ainsi : .

AN :  ; On obtient :  **mol.L-1**.

**II – Dosage redox des ions iodates :**

**Q5.** Dans  : no(I) = **0** ; Dans : no(I)= **- I** ; Dans : no(I) =**V**.

* Diagramme primitif : no = *f* (pH).

|  |  |
| --- | --- |
| no pH | 0 14 |
| V |  |
| 0 |  |
| -I |  |

* D’où la correspondance :

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **➀ (aq)** | **➁  (aq)** | **➂ (aq)** |

**Q6.** Frontière séparant les domaines ➁ et ➂ : **Couple /**  .

Demi-équation redox :  (aq) + 1 =  (aq) ou  **(aq) + 2 = 2  (aq)**

Relation de Nernst : E(  (aq)./  (aq)) = E°( ./  (aq)) + 0,03 ;

A la frontière : **E23 = E°(  (aq)./  (aq) - 0,03**  .

AN : E23 = 0,62- 0,03 log(0,1) ; On trouve : **E23 = 0,65 V**.

**Q7.** D’après la description qui est faite du dosage, on obtient la coloration marron en **mélangeant et 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  **de couleur marron**.

C’est une **réaction de médiamutation**.

* Couple /  **.**

Demi-équation redox :  (aq) + 5 + 6 =  (aq) + 3

ou **2  (aq) + 10 + 12 =  (aq) + 6**

* Couple / .

Demi-équation redox :  (aq) + 1 =  (aq) ou  **(aq) + 2 = 2 (aq)**

Mais attention au sens car est réactif : **2 (aq) =  (aq) + 2 (**

* Réaction de médiamutation :

2  (aq) + 10 (aq) + 12 =  (aq) + 6 ou encore : **(aq) + 5 (aq) + 6 =  (aq) + 3 .**

Constante d’équilibre : .

Relation de Nernst au 1er couple :

Relation de Nernst au 2ème couple :

A l’équilibre, les potentiels sont égaux, soit :

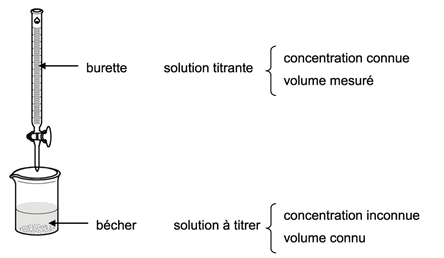
D’où :

, il vient :

Alors, il vient :

Alors :  ; AN :  ; La **réaction de dismutation est totale.**

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



(aq)

(aq)

.

D’autre part, le diiode est dosé par les ions thiosulfates :

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

Première demi équation redox :  (aq) + 2 = 2 (aq)

Deuxième demi équation redox :

D’où la réaction de dosage : .

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

Soit

Or, on a vu que , ainsi ;  **.**

**EXERCICE 3 :** Étude de traitements de quelques effluents : ***(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 et +II dans .**
* **+ III dans et .**
* **+ VI dans et .**
* D’autre part, l’espèce acide est majoritaire à pH faible par rapport à l’espèce basique : Réaction

acido-basiques : : Couple  **/ ,** car c’est qui libère les protons.

* Enfin, l’espèce  **est plus basique que .**

D’où diagramme primitif : no = *f* (pH) :

|  |  |
| --- | --- |
| no pH | 0 14 |
| +VI |  |
| +III |  |
| +II |  |
| 0 |  |

Et par identification :

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Espèce | **A** | **B** | **C** | **D** | **E** | **F** |
| Domaine |  |  |  |  |  |  |

**Q2.** Soit la réaction de dissolution du précipité : .

A la limite de précipitation  **=**

Avec et  ;

Doù  **=**  ;

On lit : ; AN : =  ; On trouve :

**Q3. Couple /**  : ½ équation redox : .

Nernst :  **=** ;

Sur la frontière entre et , = .

Soit = **;**

Ainsi,

On nous indique que = - 0,94 V.

AN : On obtient :**= - 0,91 V.**

**Q4.**  On nous donne V et V

Réaction entre l’oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort, donc entre et .

Couple  : ½ équation redox : .

Couple  (VI/IV) : ½ équation redox :

Dans le sens inverse, il vient : .

Il vient l’équation **bilan d’oxydoréduction** :  **.**

**Q4 (suite).**  Calcul de la constante d’équilibre :.

* Demi-équation redox : .

Nernst au couple  :

* Demi-équation redox :

Nernst au couple  :

A l’équilibre :  ;

Soit :

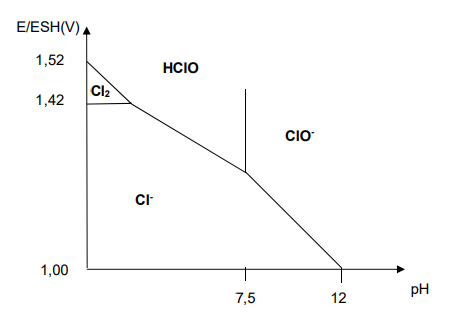
; D’où :

Soit : )

Ainsi :  ; Ou encore :

AN : ; On obtient :  **.**

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



E(V)

**CNO-**

**CN-**

0

-0,13

pH

E(V)

-0,59

**II - Décyanuration :**

**Q5.** Détermination du du couple : /  :

Réaction A/B : =  ;

Ainsi : .

Et à la frontière : ;

Soit ;

On lit  **/  ) 7,5 .**

**Q6.** Il faut superposer les diagrammes E-pH

du chlore et du cyanure :

L’énoncé donne

V.

Il faut déterminer l’équation de la frontière :

Couple (I/-I) :

½ équation redox :

Nernst au couple:

A la frontière :

Soit :

Ou encore :

Ainsi, en pH = 12,

Soit E = - 0,59 V. On ajoute cette **équation sur le diagramme figure 2 ainsi que les DP de .**

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

Ainsi, oxyde de façon quasi-totale suivant la réaction :

**Q7.** Point de vue thermodynamique :

* Pour , il se produit la réaction acido-basique : .
* **Pour**  (cf diagramme E-pH), les **domaines de prédominance de et sont disjoints**. Il y a **média-mutation de et en**  .
* Etude de la réaction de médiamutation :
* Couple / (I/0) ; 1/2 équation redox:

Ou encore :

* Couple / : (0/-I) ; 1/2 équation redox : - ; Sens réel : **.**
* Bilan par addition, il vient :
* Et par simplification, on obtient : **;** **Réaction de médiamutation** ;

On peut aussi proposer : **.**

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

**PROBLEME :** Problèmes d’un cabinet dentaire : ***(pts)***

***(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:***.*

Réaction susceptible de se produire :

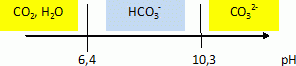
D’après la réaction de précipitation :

On connait =3.10-2 mol.L-1, mais pas celle en CO32-.

Et d’après l’énoncé, **= 2.10-3 mol.L-1.** Il nous faut :

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

Or et



6,4

10,3

Ainsi,

Alors .

Le pH est égal à 6,75 donc  **mol.L-1**.

AN :  ; On obtient **1,25.10-6** .

Alors  ; On obtient :

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

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

**Q2.** Couple  : (-I ;-II) ; **Attention, dans  ; c’est une exception !!**

½ équation redox : **ou .**

* Couple  : (0 :-I)

½ équation redox : **ou** .

**Q3.** Comme le potentiel standard du couple ( ) est bien supérieur à celui du couple , ( ) la **réaction se fait entre l’oxydant le plus fort sur le réducteur le plus fort** selon la réaction d’oxydoréduction :  ; 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:  **.**

La constante d’équilibre est **.**

**Q5.** On reprend la réaction précédente : **Réaction négligeable** car = .< 10 -3

 ; Avec = .< 10 -3

EI 𝐶 Excès

EE 𝐶  ;

= = ; Soit :

Et **pH = - log**  ; AN : **pH = 7,3.**

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

pH

11,6

7

pH = 7,3

Vérification :

Conclusion : A pH = 7,3, c’est bien 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 |
| () de = 11,6 | H2O(H3O+ / H2O) de pKA = 0 |
| H2O (H2O / HO –) de pkA = 14 |  |

Il faudrait donc tenir compte de la réaction secondaire :

**L’autoprotolyse de l’eau** :

**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, et juste avant que la soupape ne s’ouvre :  ;

En faisant le rapport, il vient :  ; Soit  ; AN :  ; On obtient  **bar.**

* Le mélange air et vapeur d’eau est supposé idéal, les pressions partielles des sous-systèmes s’additionnent.

Ainsi avec bar.

Alors **.**

AN :  ; On obtient  **bar** au moment où la soupape se soulève.

**Q8.** Lorsque tout l’air a été chassé bar et d’après la loi de Duperray .

Alors  ; Ainsi **.** AN : ; On obtient **: .**

**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 : avec .

Alors ; On obtient  **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**.