

# DS n°8

## de PHYSIQUE-CHIMIE

durée : 4h

### Consignes :

<b>Calculatrice autorisée</b>
-------------------------------

- Rédiger votre devoir sur une **copie double**, avec une **marge en en-tête** et une **marge à gauche** de chaque page.
- Toute réponse non justifiée ne sera pas prise en compte.
- Encadrer vos **expressions littérales** (EL) ; souligner les **applications numériques** (AN) avec un stylo de couleur bien visible.
- N'écrivez **rien au crayon de papier** sur votre copie.
- Ne rendez pas l'énoncé (ou une partie de l'énoncé) avec votre copie.

### Conseils :

- Vérifier l'**homogénéité** de vos expressions littérales.
- Une AN sans unité ne vaut en général rien et dégrade l'humeur du correcteur...

## 1<sup>er</sup> Problème : Analyse d'additifs alimentaires

Pour protéger les aliments d'une attaque bactérienne (lutte contre le pourrissement), l'industrie agroalimentaire utilise un conservateur. Pour éviter l'oxydation (changement de couleur des aliments, altération, rancissement), elle emploie un anti-oxydant.

Les antioxydants sont des espèces chimiques qui évitent l'oxydation des aliments. Dans la classification agroalimentaire, les antioxydants sont numérotés de E300 à E337.

**Q1.** Lorsqu'on laisse une tranche de pomme à l'air libre, au bout de quelques minutes elle brunit. Si préalablement, cette tranche a été arrosée de jus de citron ou d'orange, le brunissement n'a plus lieu. En outre, une tranche d'orange garde sa couleur. Conclure sur la composition des agrumes.

### I) Étude d'un anti-oxydant, l'acide ascorbique

La vitamine C (ou acide ascorbique), qui a pour code E300, est utilisée comme agent antioxydant pour la conservation de certains aliments. Elle est présente dans le jus d'orange. On se propose de titrer la vitamine C, de formule brute  $C_6H_8O_6$  notée  $AscH_2$ , présente dans du jus d'orange à l'aide d'une méthode indirecte d'iodométrie. Le protocole est le suivant :

Étape 1 — Presser une orange et filtrer le jus. Prélever un échantillon de ce jus de volume  $V_0 = 10,0$  mL, et l'introduire dans un erlenmeyer de 100 mL.

Étape 2 — Verser un échantillon d'acide phosphorique  $H_3PO_4$  à 10 % de volume proche de  $V_1 \approx 10$  mL dans l'erlenmeyer.

Étape 3 — Introduire dans l'erlenmeyer un échantillon de solution de diiode  $I_2$  à la concentration  $C_{I_2} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de volume  $V_2 = 20,0$  mL. Agiter et attendre environ 20 minutes. Le diiode  $I_2$  est placé en large excès, ce qui se traduit par le maintien d'une coloration orangée de la solution à l'issue de cette étape.

Étape 4 — Titrer la solution contenue dans l'erlenmeyer par une solution titrante de thiosulfate de sodium à la concentration  $C_s = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La solution contenue dans l'erlenmeyer se décolore totalement pour un volume versé de solution titrante égal à  $V_e = 12,4$  mL.

#### I.A) Analyse du protocole expérimental

**Q2.** Nommer les instruments de verrerie nécessaires pour prélever chacun des échantillons de volume respectifs :  $V_0 = 10,0$  mL de jus d'orange,  $V_1 \approx 10$  mL d'acide phosphorique,  $V_2 = 20,0$  mL de solution de diiode et  $V_e = 12,4$  mL de solution de thiosulfate de sodium.

**Q3.** Préciser, en le justifiant, les nombres d'oxydation extrêmes pour l'élément iode. On rappelle que cet élément est situé dans l'avant-dernière colonne de la classification périodique (celle des halogènes).

**Q4.** Déterminer les nombres d'oxydation des atomes d'iode présents dans les trois espèces chimiques suivantes : diiode  $I_2$ , ion iodate  $IO_3^-$  et ion iodure  $I^-$ .

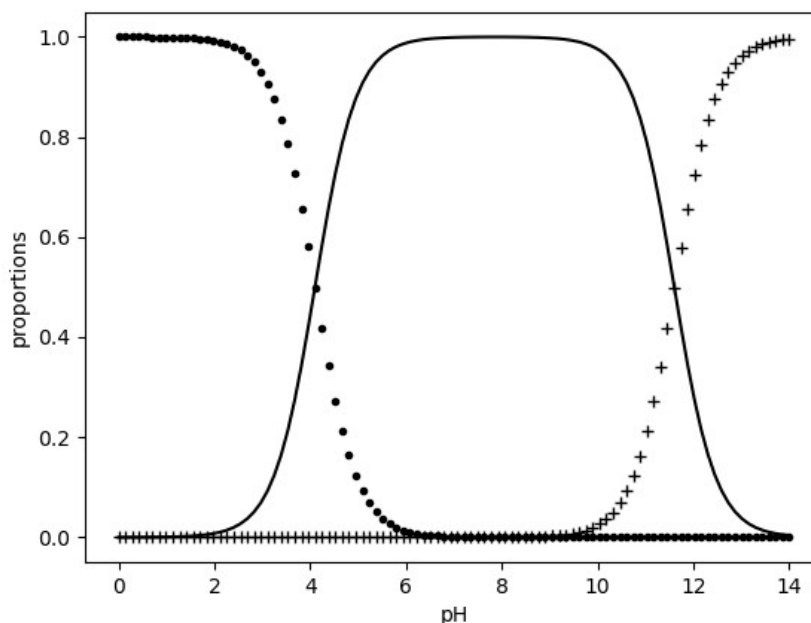
**Q5.** Prouver que le diiode peut subir une dismutation, et établir l'équation de cette dismutation en milieu acide d'une part (équation notée (E1)), puis en milieu basique d'autre part (équation notée (E2)).

**Q6.** Calculer les valeurs des constantes d'équilibre :  $K^{\circ}_1$  associée à (E1) d'une part et  $K^{\circ}_2$  associée à (E2) d'autre part, puis commenter l'étape 2 du protocole de titrage fourni ci-dessus.

Le diagramme de distribution des espèces acido-basiques associées à l'acide ascorbique est fourni en **figure 1**.

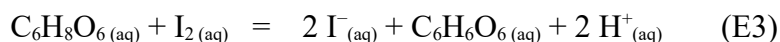
**Q7.** Identifier chacune des 3 courbes présentées (celle en trait plein, celle identifiée avec des ronds et celle identifiée avec des croix).

**Q8.** Préciser la nature faible ou forte de l'acidité de l'acide ascorbique, et préciser les couples acido-basiques correspondants, ainsi que les valeurs de  $pK_a$  associées.



**Figure 1 :** Diagramme de distribution des espèces acido-basiques associées à l'acide ascorbique.

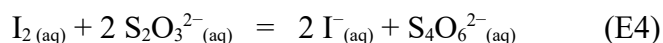
Au cours de l'étape 3, l'équation qui modélise la transformation chimique s'écrit :



**Q9.** Prouver que l'acide ascorbique réagisse de façon quantitative avec le diiode  $\text{I}_2$  dans les conditions opératoires adoptées.

**Q10.** Justifier que, dans l'étape 3, le protocole précise : « Attendre environ 20 minutes ».

L'équation de la réaction support du titrage se produisant au cours de l'étape 4 est :



On supposera que cette réaction est rapide.

**Q11.** Calculer la constante d'équilibre de la réaction de titrage d'équation (E4) et conclure.

**Q12.** Pour quelle raison le titrage de l'acide ascorbique n'est pas réalisé par un titrage direct à l'aide d'une solution titrante de diiode ?

### **I.B) Détermination de la concentration en masse d'acide ascorbique dans le jus d'orange**

**Q13.** Exprimer la quantité de matière  $n_{\text{I}_2,0}$  de diiode  $\text{I}_2$  introduit dans l'erlenmeyer.

**Q14.** Exprimer la quantité de matière  $n_{\text{I}_2,e}$  de diiode  $\text{I}_2$  qui a réagi lors du titrage.

**Q15.** Exprimer la quantité de matière d'acide ascorbique  $\text{AscH}_2$  présent dans la prise d'essai, puis la concentration en quantité d'acide ascorbique dans le jus d'orange, notée  $C(\text{AscH}_2)$ .

**Q16.** En déduire la valeur de la concentration en masse d'acide ascorbique dans le jus d'orange, notée  $C_m(\text{AscH}_2)$ .



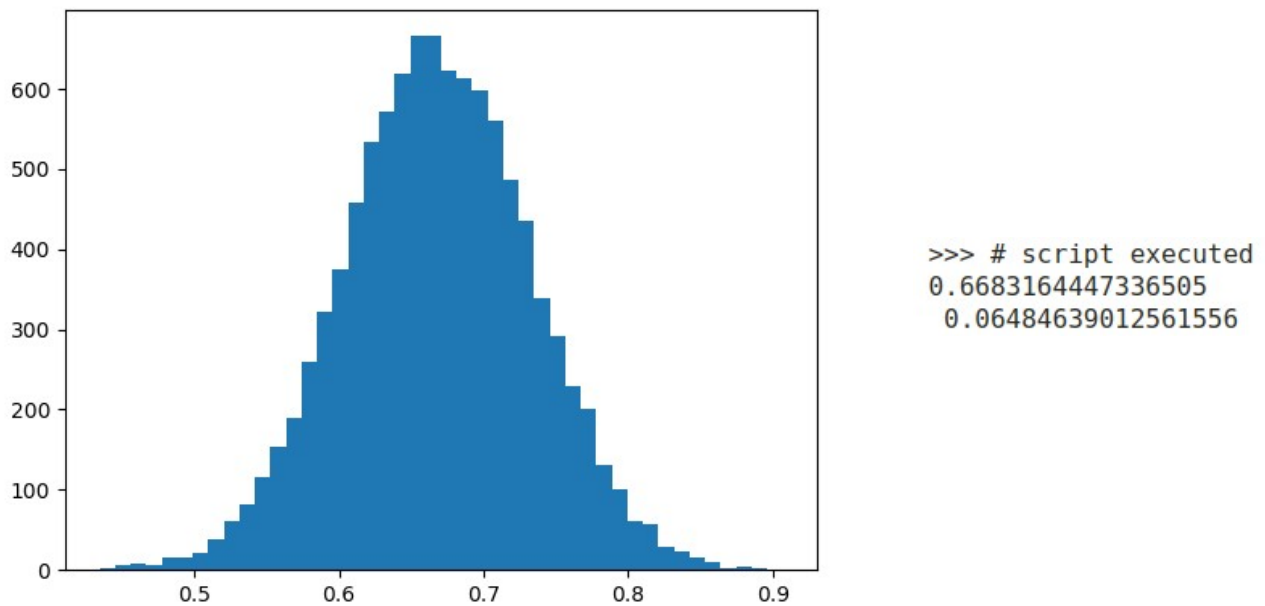
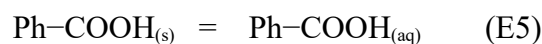


Figure 3 : Résultats de l'exécution du programme Python.

## II) Étude d'un conservateur, l'acide benzoïque

L'acide benzoïque, de formule notée Ph-COOH, est un conservateur alimentaire ayant pour code E210. Un conservateur empêche la multiplication et le développement de certaines bactéries. Grâce aux additifs de conservation, les aliments ont des dates de péremption plus longues. L'acide benzoïque est notamment utilisé dans les jus de fruit pour lesquels les industriels préconisent une concentration d'acide benzoïque d'environ  $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

On s'intéresse dans cette partie à la réaction de dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau :



**Q19.** Exprimer la constante d'équilibre  $K^\circ$  en fonction des activités des différentes espèces, puis préciser l'expression de ces différentes activités.

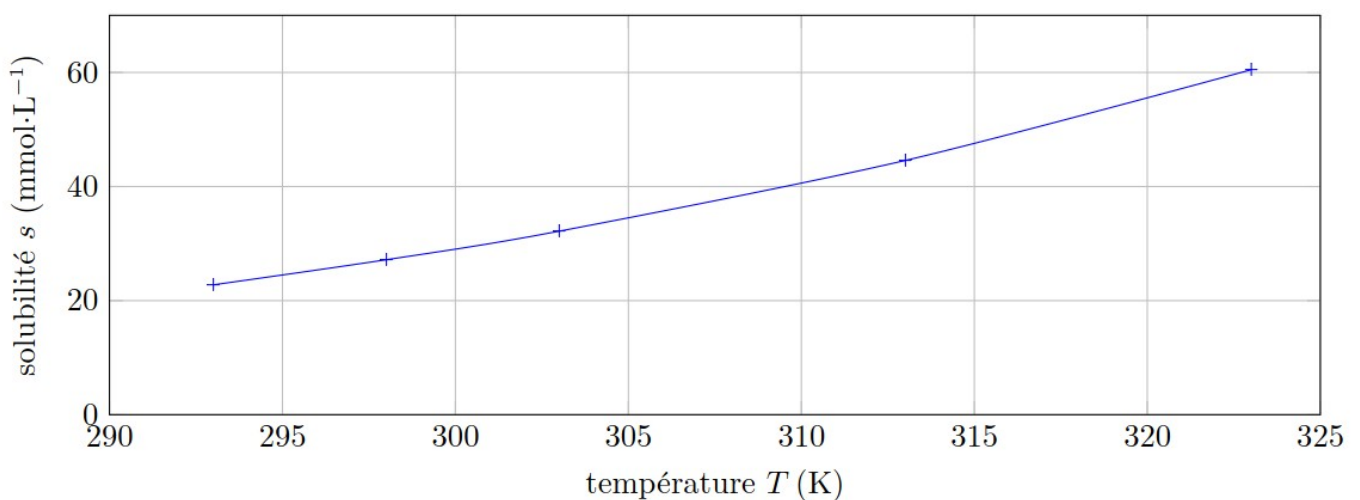


Figure 4 : Influence de la température sur la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau.

**Q20.** Rappeler la définition de la solubilité en quantité d'un corps pur dans l'eau.

**Q21.** À 25°C, justifier que la préconisation d'une concentration en masse d'acide benzoïque égale à 0,3 g.L<sup>-1</sup> ne pose aux industriels aucun problème de dissolution de l'acide benzoïque.

**Q22.** Définir le produit de solubilité de l'acide benzoïque, et donner la valeur du pK<sub>s</sub> correspondant à 25°C.

**Q23.** Comparer qualitativement la solubilité en quantité d'acide benzoïque dans une solution aqueuse de soude de pH=10, notée s', à celle dans l'eau pure s à la même température, notée s.

**Q24.** Calculer la valeur de s' à 25°C à partir des données fournies.

### Données du problème 1 :

- **Masses molaires :**

Acide ascorbique	Acide benzoïque
M(AscH <sub>2</sub> ) = 176 g.mol <sup>-1</sup>	M(Ph-COOH) = 122 g.mol <sup>-1</sup>

- **Potentiels rédox standard (à 25°C) :**

Couple	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq) / I <sub>2</sub> (aq)	I <sub>2</sub> (aq) / I <sup>-</sup> (aq)	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> (aq) / S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (aq)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (aq) / C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> (aq)
<b>E° (V)</b>	1,19	0,62	0,08	0,13

- **Constantes d'acidité (à 25°C) :**

Couple	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq) / H <sub>2</sub> O(l)	H <sub>2</sub> O(l) / HO <sup>-</sup> (aq)	Ph-COOH(aq) / Ph-COO <sup>-</sup> (aq)
<b>pK<sub>a</sub></b>	0	14,0	4,2

- **Conversion :** T(K) = θ(°C) + 273

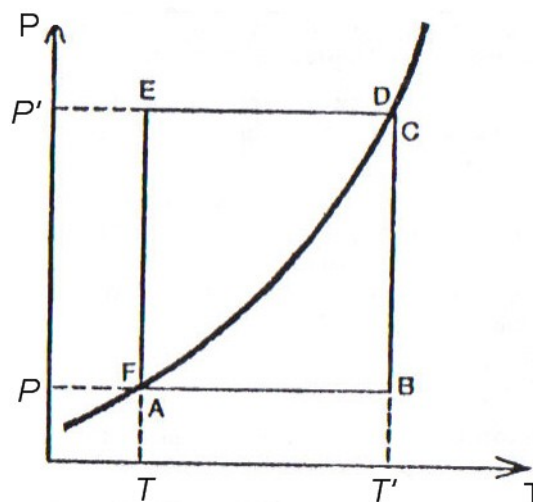
## 2<sup>ème</sup> Problème : Étude d'un équilibre Liq=Vap

On considère une quantité  $n$  d'un corps pur contenu dans un récipient de volume variable  $V$  sous une pression  $P$  et à la température  $T$ . On considérera que sa vapeur se comporte comme un gaz parfait et que le volume molaire de la phase liquide, noté  $V_{m,1}$ , est toujours négligeable devant celui de la phase vapeur, noté  $V_{m,2}$ . On considérera également que la compression isotherme du liquide ne donne lieu à aucun échange de chaleur avec l'extérieur.

Le corps pur subit un cycle de transformations quasistatiques ABCDEFA représenté dans le diagramme ( $P, T$ ) de la **figure 5** ci-contre (on y a également représenté la courbe de vaporisation).

A et C représentent le fluide à l'état de vapeur saturante avec très peu de liquide aux températures  $T$  et  $T'$ .

D et F représentent le fluide à l'état de liquide en équilibre avec très peu de vapeur saturante aux températures  $T$  et  $T'$ .



**Figure 5 :** Extrait du diagramme ( $P, T$ ) du corps pur étudié.

### I) Diagramme (P, T)

Q25. Reproduire et compléter le diagramme fourni en précisant les domaines de stabilité des phases liquide et vapeur.

Q26. La courbe de vaporisation étudiée est-elle définie pour tout domaine de température et de pression ? En préciser les éventuelles limites.

### II) Diagramme de Clapeyron

Q27. Représenter sur un diagramme de Clapeyron les deux isothermes  $T$  et  $T'$ . On précisera le nom des différentes courbes composant le diagramme ainsi que d'éventuels points particuliers.

Q28. En déduire la représentation du cycle ABCDEFA dans le diagramme de Clapeyron.

On appelle  $V_{m,2}$  et  $V'_{m,2}$  les volumes molaires de la vapeur saturante aux températures respectives  $T$  et  $T'$ , donc sous les pressions respectives  $P$  et  $P'$  de l'équilibre liquide-vapeur.

Q29. Déterminer, par application de la relation des gaz parfaits en trois états judicieusement choisis, le volume molaire dans l'état représenté par le point B, noté  $V_{m,B}$  :

- en fonction de  $V_{m,2}$ ,  $T$  et  $T'$  d'une part,
- en fonction de  $V'_{m,2}$ ,  $P$  et  $P'$  d'autre part.

### III) Expression du travail échangé au cours d'un cycle

Q30. Préciser les caractéristiques de la transformation AB, et en déduire l'expression du travail algébriquement reçu par le fluide lors de cette étape en fonction des paramètres  $n$ ,  $V_{m,2}$ ,  $V'_{m,2}$ ,  $P$  et  $P'$ . Commenter son signe.

Q31. Procéder de même pour les étapes BC, CD, DE et FA.

Q32. Comparer le travail échangé au cours de l'étape EF aux travaux échangés lors des autres étapes du cycle.

Q33. En déduire l'expression du travail globalement reçu par le système au cours d'un cycle en fonction des paramètres  $n$ ,  $V_{m,2}$ ,  $P$  et  $P'$  uniquement.

Q34. Commenter le signe du travail correspondant.

### IV) Expression du transfert thermique échangé au cours du cycle

On notera :

- $H_m$  et  $H'_m$  les enthalpies molaires de vaporisation aux températures respectives  $T$  et  $T'$ .
- $C_{p,m1}$  et  $C_{p,m2}$  les capacités thermiques molaires à pression constante respectivement du liquide et de la vapeur (supposées constantes sur l'intervalle de température considéré).

Q35. Exprimer les transferts thermiques algébriquement reçus par le système au cours des différentes étapes du cycle en fonction des paramètres  $n$ ,  $H_m$ ,  $H'_m$ ,  $C_{p,m1}$ ,  $C_{p,m2}$ ,  $P$ ,  $P'$  et  $V'_{m,2}$ .

Q36. En déduire l'expression du transfert thermique algébriquement reçu par le système au cours d'un cycle, en fonction des mêmes paramètres.

### V) Application : étude de la fonction $H_m(T)$

Q37. Par application du premier principe de la thermodynamique au cycle complet, montrer que l'enthalpie molaire de vaporisation du corps pur peut se mettre sous la forme :

$$H_m(T) = H_{m,0} - A T \quad \text{où } H_{m,0} \text{ et } A \text{ désignent des constantes}$$

Q38. A.N. : Connaissant la valeur de l'enthalpie molaire de vaporisation pour  $T = 373 \text{ K}$  :  $H_m = 4,07 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ainsi que les valeurs de  $C_{p,m1} = 75,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et de  $C_{p,m2} = 33,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , déterminer les valeurs numériques de  $H_{m,0}$  et de  $A$ .

### 3<sup>ème</sup> Problème : Physico-chimie chez le dentiste

#### I) Produit de blanchiment pour les dents

Le peroxyde de carbamide est un solide cristallin blanc qui se dissout dans l'eau pour donner de l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  (aq), cette eau oxygénée permet 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 blanchiments nocturnes sont généralement composés de peroxyde de carbamide alors que les blanchiments diurnes sont composés d'eau oxygénée seule. 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.

**Q39.** Écrire les demi-équations électroniques associées aux deux couples rédox impliquant l'eau oxygénée.

**Q40.** Quelle transformation chimique est thermodynamiquement favorisée entre ces couples ? Écrire l'équation modélisant cette transformation chimique et la nommer.

**Q41.** Quelle espèce chimique est alors responsable de l'action de blanchiment des dents ?

L'eau oxygénée possède aussi des propriétés acido-basiques *via* le couple acide-base  $\text{H}_2\text{O}_2$  (aq) /  $\text{HO}_2^-$  (aq). À 298 K, on considère une solution aqueuse d'eau oxygénée de concentration  $C = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

**Q42.** Proposer un schéma de Lewis pour chacune des deux espèces du couple acido-basique  $\text{H}_2\text{O}_2$  (aq) /  $\text{HO}_2^-$  (aq).

**Q43.** Écrire l'équation de la réaction modélisant l'action de l'eau oxygénée sur l'eau et préciser la valeur de la constante d'équilibre associée.

**Q44.** En déduire la valeur du pH de la solution en ne considérant que cette réaction. Commenter le résultat obtenu.

#### II) 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.

**Q45.** Rappeler l'allure du diagramme ( $P, T$ ) de l'eau en indiquant la position de chacune des phases.

**Q46.** Rappeler la définition de la vapeur saturante.

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

— L'auto-cuiseur 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 la température  $T_0 = 293 \text{ K}$  et à la 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 entre l'extérieur et l'intérieur est  $\Delta P = 0,69 \text{ bar}$ . Quand elle se soulève pour la première fois la température est  $t_1 = 85 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Q47.** Déterminer alors la valeur de la pression partielle de l'air  $P_1$  correspondante.

**Q48.** 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 ensuite chassé progressivement de l'auto-cuiseur par l'intermédiaire de la soupape. Très vite il ne reste que de la vapeur d'eau au-dessus de l'eau liquide. Entre  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , on suppose que la pression de vapeur saturante de l'eau obéit à la loi de Duperray :

$$P_{\text{sat}} = P_0 \left( \frac{t}{t_1} \right)^4, \text{ avec } P_0 = 1 \text{ bar}, t_1 = 100^\circ\text{C}, \text{ et } t \text{ la température en } ^\circ\text{C}.$$

**Q49.** Déterminer la valeur de la température lorsque tout l'air a été chassé de l'enceinte.

**Q50.** Comment pourrait-on concevoir une soupape permettant d'obtenir une différence de pression  $\Delta P$  plus élevée ?

Un autoclave est un récipient métallique à fermeture extérieure hermétique, résistant à des pressions élevées. Il ne possède pas de soupape contrairement à l'auto-cuiseur. 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.

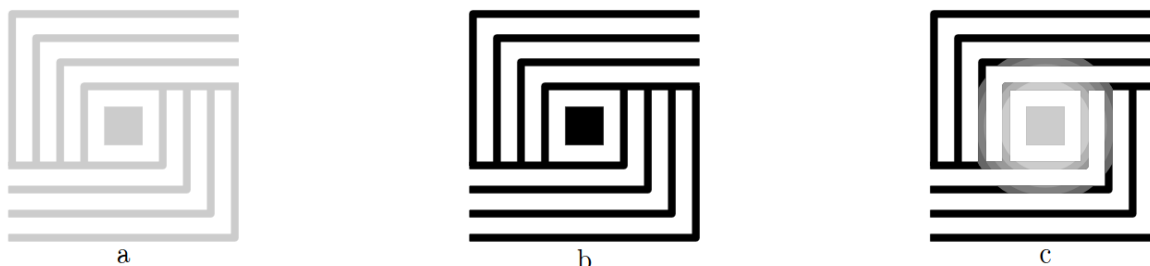


**Figure 6 :** Photographie d'un autoclave.

**Q51.** Lorsque de la vapeur d'eau est injectée dans l'autoclave à quoi doit-on veiller pour avoir la meilleure stérilisation possible ?

**Q52.** Quelle pression de la vapeur d'eau a-t-on atteint à 134°C ? Commenter la valeur obtenue par rapport aux valeurs de l'auto-cuiseur.

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 7 :** Test de Bowie et Dick.

**Q53.** Parmi les images de feuille thermosensible issues de la procédure de test et présentées **figure 7**, 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 du problème 3 :

- **Potentiels rédox standard (à 25°C) :**

Couple	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$
$E^\circ$ (V)	1,77	0,68

- **Constantes d'acidité (à 25°C) :**

Couple	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) / \text{HO}^-(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{HO}_2^-(\text{aq})$
$\text{p}K_a$	0	14,0	11,6