

Correction du DS n°9

1^{er} Problème : Analyse d'additifs alimentaires (Centrale TSI 2020 & 2023)

Q1. Les agrumes contiennent un anti-oxydant naturel : l'acide ascorbique (littéralement : « qui permet d'éviter le scorbut »...).

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

I.A) Analyse du protocole expérimental

Q2. Pour prélever l'échantillon de volume $V_0 = 10,0$ mL de jus d'orange, il est nécessaire d'utiliser une **pipette jaugée de 10mL** (verrerie la plus précise) ;

Pour prélever l'échantillon de volume $V_1 \approx 10$ mL d'acide phosphorique, il suffit (et il faut) utiliser une **éprouvette jaugée de 10mL** (verrerie un peu moins précise) ;

Pour prélever l'échantillon de volume $V_2 = 20,0$ mL de solution de diiode, il est nécessaire d'utiliser une **pipette jaugée de 20mL** (verrerie la plus précise) ;

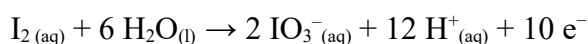
Pour prélever l'échantillon de volume $V_e = 12,4$ mL de solution de thiosulfate de sodium, il est nécessaire d'utiliser une **burette graduée** (verrerie précise adaptée aux titrages).

Q3. L'élément iode est situé dans l'avant-dernière colonne de la classification périodique, et possède donc **7 électrons de valence**. Il ne lui manque qu'un seul électron pour atteindre la configuration électronique du gaz noble qui le suit, le xenon, ce qui correspond au gain maximal d'électron et donc au nombre minimal d'oxydation : $\text{n.o.}^{\min}(\text{N}) = -\text{I}$. Par ailleurs, il peut perdre ses 7 électrons de valence, ce qui correspond au nombre maximal d'oxydation : $\text{n.o.}^{\max}(\text{N}) = +\text{VII}$ (dans l'ion periodate par exemple IO_4^-).

Q4. Puisque le diiode est un corps simple (constitué d'un seul type d'atome), alors par définition $\text{n.o.}(\text{I dans I}_2) = 0$. Puisque l'ion iodure est un ion monoatomique, alors par définition $\text{n.o.}(\text{I dans I}^-) = -\text{I}$. Enfin, dans l'ion iodate, puisque l'oxygène est plus électronégatif que l'iode, alors : $\text{n.o.}(\text{I dans IO}_3^-) + 3 \text{n.o.}(\text{O dans IO}_3^-) = -\text{I}$ avec $\text{n.o.}(\text{O dans IO}_3^-) = -\text{II}$, et donc : $\text{n.o.}(\text{I dans IO}_3^-) = +\text{V}$.

Q5. Le nombre d'oxydation de l'iode dans le diiode est intermédiaire entre celui de l'ion iodure et celui de l'ion iodate. **Le diiode est donc l'oxydant du couple I_2/I^- et le réducteur du couple IO_3^-/I_2** , ce qui prouve qu'il peut se dismuter.

Demi-équations rédox : $\text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-_{(\text{aq})}$ (x5)



Équation de la dismutation en milieu acide : $6 \text{I}_{2(\text{aq})} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = 10 \text{I}^-_{(\text{aq})} + 2 \text{IO}_3^-_{(\text{aq})} + 12 \text{H}^+_{(\text{aq})}$ (E1)

Équation de la dismutation en milieu basique : $6 \text{I}_{2(\text{aq})} + 12 \text{HO}^-_{(\text{aq})} = 10 \text{I}^-_{(\text{aq})} + 2 \text{IO}_3^-_{(\text{aq})} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ (E2)

Q6. D'après les relations de Nernst : $K^\circ_1 = 10^{\frac{10}{0,06 \text{ V}} (E^\circ(\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}) - E^\circ(\text{IO}_3^-_{(\text{aq})}/\text{I}_{2(\text{aq})}))}$

A.N. : $K^\circ_1 = 10^{\frac{10 \times (0,62 - 1,19)}{0,06}} \equiv 10^{-95} \ll 1$: la dismutation ne se produit donc pas en milieu acide !

Par ailleurs, puisque (E2) est la somme de (E1) avec 12 fois la réaction retour de l'autoprotolyse de l'eau :

$\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$: $K^\circ = 1/K_e$, alors : $K^\circ_2 = K^\circ_1 \times \left(\frac{1}{K_e}\right)^{12}$

A.N. : $K^\circ_2 = \frac{10^{-95}}{(10^{-14})^{12}} \equiv 10^{73} \gg 1$: la dismutation se produit donc en milieu basique !

L'étape 2 du protocole de titrage fourni consiste à acidifier le milieu pour que le diiode introduit (en excès) par la suite ne se dismute pas.

Q7. L'espèce la plus acide correspond à la courbe identifiée avec des ronds, et correspond à l'acide ascorbique H_2Asc . L'espèce (amphotère) HAsc^- correspond à la courbe en trait plein, et l'espèce la plus basique correspond à la courbe identifiée avec des croix : Asc^{2-} .

Q8. L'acide ascorbique est un diacide faible, puisque les trois formes possèdent un domaine de prédominance dans l'intervalle usuel de pH [0,14]. On lit les valeurs de pK_A des couples successifs aux abscisses d'intersection des courbes de distribution :

$$\text{pK}_A(\text{H}_2\text{Asc}/\text{HAsc}^-) = 4,1 \quad \text{et} \quad \text{pK}_A(\text{H}_2\text{Asc}/\text{HAsc}^-) = 11,6$$

Q9. La réaction de l'acide ascorbique avec le diiode I_2 est quasi-totale dans les conditions opératoires

adoptées, puisque :

$$K^\circ_3 = 10^{\frac{2}{0,06} \text{V} (E^\circ(\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}_{(\text{aq})}) - E^\circ(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6(\text{aq})/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{aq})))} = 10^{\frac{2 \times (0,62 - 0,13)}{0,06}} \simeq 10^{16} \gg 1$$

Q10. Dans l'étape 3, le protocole précise : « Attendre environ 20 minutes » car **la réaction a beau être quasi-totale, elle est visiblement lente !**

Q11. Demi-équations : $\text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{e}^- = 2 \text{I}_{(\text{aq})}^-$ et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$

La constante d'équilibre de la réaction de titrage d'équation (E4) est donc :

$$K^\circ_4 = 10^{\frac{2}{0,06} \text{V} (E^\circ(\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}_{(\text{aq})}) - E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})))} = 10^{\frac{2 \times (0,62 - 0,08)}{0,06}} = 10^{18} \gg 1$$

La réaction de titrage est donc (quasi-)totale, et elle est par ailleurs rapide d'après l'énoncé (faible réarrangement moléculaire pour les deux couples engagés) : il s'agit donc d'un très bon candidat pour être une réaction de titrage !

Q12. Le titrage direct de l'acide ascorbique par le diiode n'est ici pas possible car leur réaction est lente, cf. **Q10**. Il faudrait attendre plusieurs minutes entre chaque échantillon de solution titrante versé à la burette : on n'a pas le temps !

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

Q13. Quantité de matière de diiode I_2 introduit dans l'erenmeyer : $n_{\text{I}_2,0} = c_{\text{I}_2} V_2$

Q14. Quantité de matière de diiode I_2 qui a réagi lors du titrage : $n_{\text{I}_2,e} = \frac{c_s V_e}{2}$: il s'agit en effet de la quantité de diiode en excès, qui est par la suite titrée par l'ion thiosulfate. Attention à tenir compte de la **stoechiométrie de la réaction de titrage** d'équation (E4) : chaque mole de diiode consommée correspond à deux moles de thiosulfate consommées !

Q15. D'après l'équation (E3), la quantité d'acide ascorbique AscH_2 présent dans la prise d'essai est égale à la quantité de diiode consommée par l'acide ascorbique, donc :

$$n(\text{H}_2\text{Asc}) = n_{\text{I}_2,0} - n_{\text{I}_2,e} = c_{\text{I}_2} V_2 - \frac{c_s V_e}{2}$$

La concentration en quantité d'acide ascorbique dans le jus d'orange vaut donc :

$$C(\text{H}_2\text{Asc}) = \frac{n(\text{H}_2\text{Asc})}{V_0} = \frac{c_{\text{I}_2} V_2 - \frac{c_s V_e}{2}}{V_0}$$

Q16. La concentration en masse d'acide ascorbique dans le jus d'orange vaut :

$$C_m(\text{H}_2\text{Asc}) = M(\text{H}_2\text{Asc}) C(\text{H}_2\text{Asc}) = M(\text{H}_2\text{Asc}) \frac{c_{\text{I}_2} V_2 - \frac{c_s V_e}{2}}{V_0}$$

$$\text{A.N. : } C_m(\text{H}_2\text{Asc}) = 176 \times \left(\frac{5,00 \cdot 10^{-3} \times 20,0 - \frac{1,00 \cdot 10^{-2} \times 12,4}{2}}{10,0} \right) = 0,669 \text{ g.L}^{-1}$$

I.C) Simulation de Monte-Carlo

Q17. Ligne 11 : $V2, u_V2=20., 0.03$ # en mL

Ligne 12 : $Cs, u_Cs=1e-2, 5e-4$ # en mol/L

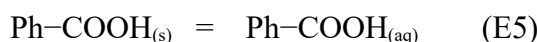
Ligne 19 : $cI2_sim=cI2+rd.normal(0, u_cI2, N)$ #simulation des valeurs de cI2

Ligne 20 : $Cs_sim=cs+rd.normal(0, u_cs, N)$ #simulation des valeurs de cS

Q18. D'après la simulation de Monte-Carlo : $C_m(\text{H}_2\text{Asc}) = 0,668 \pm 0,065 \text{ g.L}^{-1}$ (cohérent / Q16 !)

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

Réaction de dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau :



Q19. $K^\circ = \left(\frac{a(\text{Ph-COOH}_{(aq)})}{a(\text{Ph-COOH}_{(s)})} \right)_{\text{eqb}}$ avec $a(\text{Ph-COOH}_{(aq)}) = \frac{[\text{Ph-COOH}_{(aq)}]}{c^\circ}$
 et $a(\text{Ph-COOH}_{(s)}) = 1$ (solide seul dans sa phase)

Q20. La solubilité en quantité d'un corps pur dans l'eau est la quantité de ce corps pur qui peut être dissous par unité de volume de solution.

Q21. D'après la courbe fournie, pour $T=298 \text{ K}$ (correspondant à $\theta=25^\circ\text{C}$), la solubilité en quantité de l'acide benzoïque vaut $s = 28 \text{ mmol.L}^{-1}$, ce qui correspond à une solubilité en masse égale à :

$$s_m = s \times M(\text{PhCOOH}), \text{ soit } s_m = 0,028 \times 122 = 3,4 \text{ g.L}^{-1}$$

Ainsi, une concentration en masse d'acide benzoïque égale à $0,3 \text{ g.L}^{-1} < s_m$ ne pose aucun problème de dissolution de l'acide benzoïque pour les industriels.

Q22. Le produit de solubilité de l'acide benzoïque est par définition la constante d'équilibre de la réaction de dissolution (E5), donc : $K_s = K^\circ$ et $\text{p}K_s = -\log\left(\frac{s}{c^\circ}\right)$ A.N. : $\text{p}K_s = -\log(0,028) = 1,6$

Q23. Puisque l'acide benzoïque est un acide, il sera beaucoup plus soluble en milieu basique qu'en milieu acide ou neutre. On peut donc prévoir que $s' \gg s$.

Q24. En milieu basique, la réaction de dissolution s'écrit :



EI	n_0	/	0	/
EF=EQB	$n_0 - s' V_{\text{sol}} > 0$	/	$s' V_{\text{sol}}$	/

La loi de l'équilibre s'écrit : $K^\circ_6 = \frac{K_A K_s}{K_e} = Q_{r, \text{eqb}} = \frac{s'}{[\text{HO}^-]_{\text{eqb}}} = \frac{s' h}{K_e (c^\circ)^2}$ soit : $s' = c^\circ 10^{\text{pH} - \text{p}K_A - \text{p}K_s}$

A.N. : $s' = 10^{10 - 4,2 - 1,6} = 10^{4,2} \text{ mol.L}^{-1} \dots$

J'avoue avoir « inventé » la question sans faire le calcul au préalable... La valeur obtenue est aberrante : une telle concentration n'a pas de signification chimique ! PhCOOH est « infiniment » soluble à $\text{pH}=10$.

2^{ème} Problème : Étude d'un équilibre Liq=Vap

I) Diagramme (P, T)

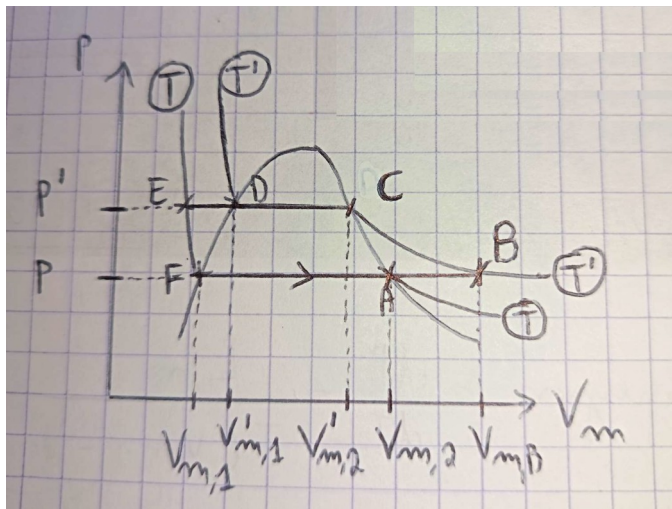
Q25. Le domaine de stabilité du liquide se trouve aux pressions les plus élevées et aux températures les plus faibles, donc en haut à gauche de la courbe de vaporisation. Le domaine de stabilité de la vapeur se trouve en bas à droite de la courbe de vaporisation.

Q26. La courbe de vaporisation possède deux limites :

- aux plus hautes valeurs de température et de pression, elle se termine au point critique, à partir duquel on n'observe plus de changement d'état liquide/vapeur, mais un unique fluide dit « supercritique ».
- aux plus basses valeurs de température et de pression, elle se termine au point triple, avec l'apparition d'une troisième phase : la phase solide.

II) Diagramme de Clapeyron

Q27. cf. cours, avec : courbe de rosée ; courbe d'ébullition ; point critique.



Q28.

Q29. D'après la loi des gaz parfaits (également appliquée à la vapeur saturante... c'est bof, mais faute de mieux, on prend quand-même !) :

- à l'état d'équilibre représenté par le point B : $P V_B = n R T' = P V_{m,B} n \Leftrightarrow V_{m,B} = \frac{R T'}{P}$
- à l'état d'équilibre représenté par le point A : $P V_A = n R T = P V_{m,2} n \Leftrightarrow V_{m,2} = \frac{R T}{P}$
- à l'état d'équilibre représenté par le point C : $P' V_C = n R T' = P' V'_{m,2} n \Leftrightarrow V'_{m,2} = \frac{R T'}{P'}$

On en déduit donc : $V_{m,B} = V_{m,2} \frac{T'}{T}$ et $V_{m,B} = V'_{m,2} \frac{P'}{P}$

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

Q30. La transformation AB est une détente isobare (et quasistatique) d'un GP. On en déduit l'expression du travail algébriquement reçu par le fluide au cours de cette étape :

$$W_{AB} = \int_A^B -P_{\text{ext}} dV = \int_A^B -P dV = -P (V_B - V_A) = -P (n V_{m,B} - n V_{m,2})$$

Soit, en fonction des paramètres demandés : $W_{AB} = -n (P' V'_{m,2} - P V_{m,2})$

Puisque $V_B > V_A$, alors $W_{AB} < 0$, ce qui correspond à un transfert mécanique effectivement fourni par le gaz au milieu extérieur, et ce qui est cohérent avec une détente.

Q31. a) La transformation BC est une **compression isotherme** (et quasistatique) **d'un GP**. On en déduit l'expression du travail algébriquement reçu par le fluide au cours de cette étape :

$$W_{BC} = \int_B^C -P_{\text{ext}} dV = \int_B^C -P dV = \int_B^C -nRT' \frac{dV}{V} = nRT' \ln \frac{V_B}{V_C}$$

Soit, en fonction des paramètres demandés :
$$W_{BC} = n P' V'_{m,2} \ln \frac{P'}{P}$$

Puisque $V_B > V_C$, alors $W_{BC} > 0$, ce qui correspond à un transfert mécanique effectivement reçu par le gaz de la part du milieu extérieur, et ce qui est cohérent avec une compression.

b) La transformation CD est une **liquéfaction isotherme et isobare** (et quasistatique) d'un corps pur. On en déduit l'expression du travail algébriquement reçu par le fluide au cours de cette étape :

$$W_{CD} = \int_C^D -P_{\text{ext}} dV = \int_C^D -P' dV = -P'(V_D - V_C) = nP'(V'_{m,2} - V_{m,1})$$

Et puisqu'on néglige le volume molaire de la phase liquide (indépendant de la température car le liquide est supposé indilatable) devant celui de la phase gazeuse, on obtient l'expression :
$$W_{CD} = nP'V'_{m,2}$$

$W_{CD} > 0$ correspond à un transfert mécanique effectivement reçu par le fluide de la part du milieu extérieur, ce qui est cohérent avec une compression du système lors de la liquéfaction.

c) La transformation DE est une **compression isobare** (et quasistatique) et **quasi-isochore d'un liquide**. En supposant le **liquide très peu dilatable**, on peut négliger la variation de volume de la phase liquide et considérer le transfert mécanique associé comme nul :
$$W_{DE} \simeq 0$$

d) La transformation FA est une **vaporisation isotherme et isobare** (et quasistatique) d'un corps pur. On en déduit l'expression du travail algébriquement reçu par le fluide au cours de cette étape :

$$W_{FA} = \int_F^A -P_{\text{ext}} dV = \int_F^A -P dV = -P(V_A - V_F) = -nP(V_{m,2} - V_{m,1})$$

Et puisqu'on néglige le volume molaire de la phase liquide devant celui de la phase gazeuse, on obtient l'expression :
$$W_{FA} = -nPV_{m,2}$$

$W_{FA} < 0$ correspond à un transfert mécanique effectivement fourni par le fluide au milieu extérieur, ce qui est cohérent avec une détente du système lors de la vaporisation.

Q33. Le **liquide étant très peu compressible**, son isotherme dans le diagramme de Clapeyron est particulièrement pentue, donc l'aire sous la courbe est très faible, et le **travail échangé au cours de l'étape EF est négligeable** devant les travaux échangés lors des autres étapes du cycle.

Q34. Le travail global reçu par le système au cours d'un cycle est donc :

$$W_{\text{cycle}} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DE} + W_{EF} + W_{FA} = nP'V'_{m,2} \ln \frac{P'}{P}$$

Puisque $P' > P$, $W_{\text{cycle}} > 0$: le cycle est donc **récepteur**, ce qui est cohérent avec son sens de parcours dans le diagramme de Clapeyron (sens trigonométrique).

IV) Expression du transfert thermique échangé au cours du cycle

Q35. a) La transformation AB est une **détente isobare** (et quasistatique) **d'un GP**. On en déduit l'expression du transfert thermique algébriquement reçu par le gaz au cours de cette étape :

$$Q_{AB} = \Delta H_{AB} = n c_{p,m,2} (T' - T)$$

Puisque $T' > T$, alors $Q_{AB} > 0$, ce qui correspond à un transfert thermique effectivement reçu par le gaz de la part du milieu extérieur.

b) La transformation BC est une **compression isotherme** (et quasistatique) **d'un GP**. On déduit, du premier principe et de la première loi de Joule, l'expression du transfert thermique algébriquement reçu par le gaz au cours de cette étape :

$$Q_{BC} = \Delta U_{BC} - W_{BC} = -W_{BC} = -n P' V'_{m,2} \ln \frac{P'}{P}$$

Puisque $P' > P$, alors $Q_{BC} < 0$, ce qui correspond à un transfert thermique effectivement fourni par le gaz au milieu extérieur.

c) La transformation CD est une **liquéfaction isotherme (à T')** et **isobare** (et quasistatique) d'un corps pur. On en déduit l'expression du transfert thermique algébriquement reçu par le fluide au cours de cette étape :

$$Q_{CD} = -n H_{m,vap}$$

$Q_{CD} < 0$, ce qui correspond à un transfert thermique effectivement fourni par le fluide au milieu extérieur, et est cohérent avec une **liquéfaction exothermique**.

d) La transformation DE est une **compression isobare** (et quasistatique) et **quasi-isochoire d'un liquide**. On en déduit l'expression du transfert thermique algébriquement reçu par le fluide au cours de cette étape :

$$Q_{DE} = \Delta U_{DE} = \Delta H_{DE} = -n c_{p,m1} (T' - T)$$

$Q_{DE} < 0$, ce qui correspond à un transfert thermique effectivement fourni par le fluide au milieu extérieur, et est cohérent avec le refroidissement du liquide.

e) La transformation EF est une **détente isotherme du liquide**, pour laquelle l'énoncé précise qu'elle ne donne lieu à aucun échange thermique, donc : $Q_{EF} = 0$

f) La transformation FA est une **vaporisation isotherme (à T) et isobare** (et quasistatique) d'un corps pur. On en déduit l'expression du transfert thermique algébriquement reçu par le fluide au cours de cette étape :

$$Q_{FA} = n H_{m,vap}$$

$Q_{FA} > 0$, ce qui correspond à un transfert thermique effectivement reçu par le fluide de la part du milieu extérieur, et est cohérent avec une **vaporisation endothermique**.

Q36. On en déduit l'expression du transfert thermique algébriquement reçu par le système au cours d'un cycle :

$$Q_{cycle} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DE} + Q_{EF} + Q_{FA} = n \left[(c_{p,m2} - c_{p,m1}) (T' - T) - P' V'_{m,2} \ln \frac{P'}{P} + H_{m,vap} - H'_{m,vap} \right]$$

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

Q37. Par application du premier principe de la thermodynamique au cycle complet, on a :

$\Delta U_{cycle} = W_{cycle} + Q_{cycle} = 0$ puisque l'énergie interne est une fonction d'état. On en déduit que, pour toutes températures T et T' comprises entre le point triple et le point critique :

$$H_{m,vap}(T) + (c_{p,m1} - c_{p,m2}) T = H'_{m,vap}(T') + (c_{p,m1} - c_{p,m2}) T'$$

Cela prouve que l'enthalpie molaire de vaporisation du corps pur vérifie la relation :

$$H_{m,vap}(T) + (c_{p,m1} - c_{p,m2}) T = cste$$

Et donc qu'elle peut se mettre sous la forme : $H_{m,vap}(T) = H_{m,0} - A T$ avec $A = c_{p,m1} - c_{p,m2}$

Q38. A.N. : $A \equiv 75,6 - 33,6 \equiv 42,0 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

et $H_{m,0} \equiv 4,07 \cdot 10^4 + 42,0 \times 373 \equiv 5,63 \cdot 10^4 \text{ J. mol}^{-1}$

3^{ème} Problème : Physico-chimie chez le dentiste (Centrale TSI 2022)

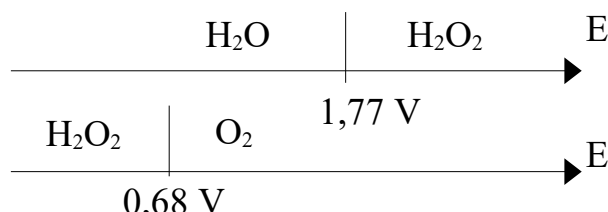
I) Produit de blanchiment pour les dents

Q39. Demi-équations électroniques associées aux deux couples rédox impliquant l'eau oxygénée :

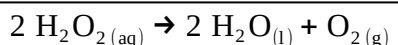


Q40. Quelle transformation chimique est thermodynamiquement favorisée entre ces couples ? Écrire l'équation modélisant cette transformation chimique et la nommer.

Les diagrammes de prédominance/existence pour ces deux couples rédox sont proches de :



On constate donc que l'eau oxygénée possède des domaines de prédominance disjoints, preuve que sa **dismutation est thermodynamiquement favorisée** :



Q41. L'espèce chimique responsable de l'action de blanchiment des dents semble donc être le dioxygène.

Q42. Schéma de Lewis du peroxyde d'hydrogène :

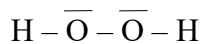
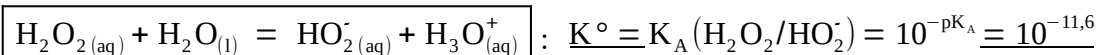


Schéma de Lewis de sa base conjuguée : $\text{H} - \overline{\text{O}} - \overline{\text{O}}|$

⊖

Q43. Puisque l'eau oxygénée est un acide faible, elle peut réagir avec l'eau selon la réaction d'équation :



Q44. À partir du tableau d'avancement de la réaction précédente, et de la loi de l'équilibre associée, on

obtient la relation : $K^\circ = \frac{\left(\frac{\xi_{\text{eqb}}}{V_{\text{sol}}}\right)^2}{\left(C - \frac{\xi_{\text{eqb}}}{V_{\text{sol}}}\right)_{\text{C}^\circ}}$. Étant donnée la très faible valeur de K° , on peut

raisonnablement faire l'hypothèse que $\frac{\xi_{\text{eqb}}}{V_{\text{sol}}} \ll C$, et la relation précédente s'écrit alors :

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eqb}}^2}{C \text{C}^\circ} \Leftrightarrow \text{p}K_A = 2 \text{pH} - \text{p}C \Leftrightarrow \boxed{\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_A + \text{p}C)}$$

A.N. : $\text{pH} \equiv \frac{1}{2}(11,6 + 3,0) \equiv 7,3$

On en conclut que la solution est ... basique !!! Ce n'est pourtant pas l'hypothèse $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll C$ que nous avons fait qui est mauvaise, mais le fait que la seule réaction qui intervienne soit la réaction de l'eau oxygénée avec l'eau. Du fait de la très faible acidité de l'eau oxygénée, il n'est ici pas possible de négliger la réaction d'autoprotolyse de l'eau. Ce qui est sûr, c'est que le pH réel sera très proche de 7 (mais légèrement inférieur...)

II) Utilisation d'un autoclave

Q45. cf. cours pour l'allure du diagramme (P, T) de l'eau...

Q46. La vapeur saturante est la phase gazeuse au contact de la phase liquide à l'équilibre.

Q47. Avant l'ouverture de la soupape, le système est constitué d'un mélange fermé d'eau liquide, de vapeur d'eau et d'air. En considérant que le volume de la phase gazeuse V_0 a très peu varié, on peut considérer que l'air est passé de l'état d'équilibre initial (P_0, V_0, T_0) à l'état d'équilibre final (P_1, V_0, T_1) . La **loi des gaz parfaits** s'écrit donc : $P_0 V_0 = n_{\text{air}} R T_0$ et $P_1 V_0 = n_{\text{air}} R T_1$. D'où la relation :

$$P_1 = P_0 \frac{T_1}{T_0} \quad \text{A.N. : } P_1 = 1,00 \times \frac{273+85}{293} = 1,22 \text{ bar}$$

Q48. Au moment où la soupape se soulève, on a : $\Delta P = P_1 + P_{\text{eau}} - P_0 \Leftrightarrow P_{\text{eau}} = P_0 + \Delta P - P_1$

A.N. : $P_{\text{eau}} = 1,00 + 0,69 - 1,22 = 0,47 \text{ bar}$

Q49. Lorsque tout l'air a été chassé de l'enceinte, alors : $\Delta P = P'_{\text{eau}} - P_0 \Leftrightarrow P'_{\text{eau}} = 1,69 \text{ bar}$ et donc,

d'après la loi de Duperray : $t' = t_{100} \left(\frac{P'_{\text{eau}}}{P_0} \right)^{\frac{1}{4}} = t_{100} \left(\frac{P_0 + \Delta P}{P_0} \right)^{\frac{1}{4}}$

A.N. : $t' = 100 \times \left(\frac{1,69}{1,00} \right)^{\frac{1}{4}} = 114 \text{ }^\circ\text{C}$

Q50. On obtiendra une soupape permettant d'obtenir une différence de pression ΔP plus élevée en **augmentant sa masse** ou bien **en diminuant la surface** sur laquelle appuie la soupape. Dans ces deux cas, on augmentera la pression extérieure et donc la pression intérieure du système.

Q51. Il faut éviter d'introduire de l'air à l'intérieur de l'autoclave afin d'avoir la meilleure stérilisation possible.

Q52. D'après la loi de Duperray, la pression de la vapeur d'eau atteint : $P'' = P_0 \left(\frac{t''}{t_{100}} \right)^4$

A.N. : $P'' = 1,00 \times \left(\frac{134}{100} \right)^4 = 3,22 \text{ bar}$. On obtient donc une pression bien plus élevée qu'avec l'autocuisseur.

Q53. L'image b correspond à un test réussi car la couleur noire est uniformément répartie, tandis que l'image c montre une zone centrale qui n'a pas été suffisamment exposée à la stérilisation. L'image a sert de témoin.