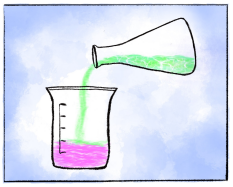


DS – Correction

Devoir surveillé de chimie 2
Correction



Problème 1

Impact écologique de la production de sucre à partir de betterave

Partie 1 - Étude structurale du saccharose

1 Le saccharose : un disaccharide

Q 1 Groupes caractéristiques et familles fonctionnelles

Remarque La distinction de classe d'alcool primaire (vert) / secondaire (rouge) n'est pas forcément attendue dans la réponse.

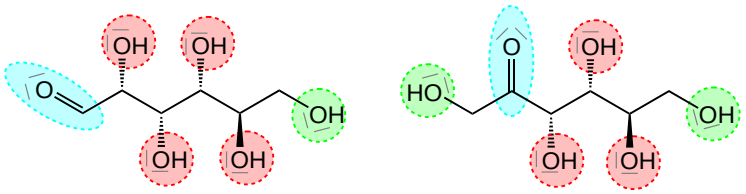


Figure 1 – Groupes caractéristiques des hexoses étudiés

Conseil À chaque fois que cela est pertinent, répondre sous forme de tableau plutôt que par des phrases répétitives, même si cela n'est pas demandé dans l'énoncé.

	Groupe caractéristique	Famille fonctionnelle
D-glucose	carbonyle hydroxy*	aldéhyde alcool
D-fructose	carbonyle hydroxy*	cétone alcool

* : Parfois francisé en « hydroxyle ».

Remarque Le groupe $-CH{=}O$ est parfois nommé *groupe formyle*. Ce terme a l'avantage de mieux distinguer le groupe caractéristique d'un aldéhyde de celui d'une cétone.

Q 2 Stéréodescripteur et nomenclature

Toujours citer CAHN, INGOLD et PRELOG.

- Les règles de priorité par numéro atomique de CAHN, INGOLD et PRELOG sont présentées figure 2.

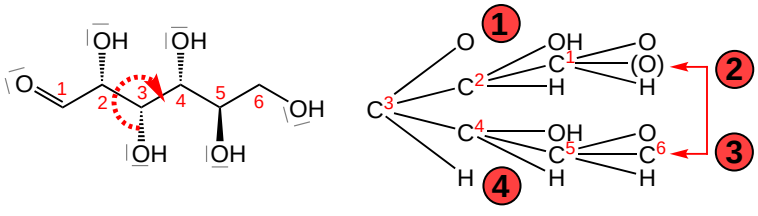


Figure 2 – Règles de CAHN, INGOLD et PRELOG

Le groupe le moins prioritaire étant en vu en avant, le stéréodescritpeur est :

C3 : (S).

- Le nom du D-glucose (sans tenir compte de la configuration) est :

2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal.

La famille fonctionnelle aldéhyde est prioritaire devant celle de l'alcool (car dans un état d'oxydation plus élevé). Les groupes −OH sont donc considérés comme des groupes substituants pour la nomenclature.

Q 3 Mécanisme d'hémiacétalisation

- La **figure 3** permet de mettre en évidence que le glucopyranose appartient à la **famille hémiacétal**.

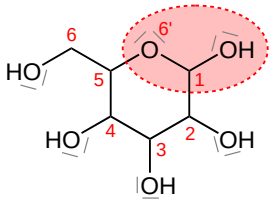


Figure 3 – Analyse de la structure du glucopyranose

- Le mécanisme de formation d'un hémiacétal à partir d'un alcool et d'un aldéhyde, en milieu acide est une **addition nucléophile** intramoléculaire, activée par H^+ (**figure 4**).

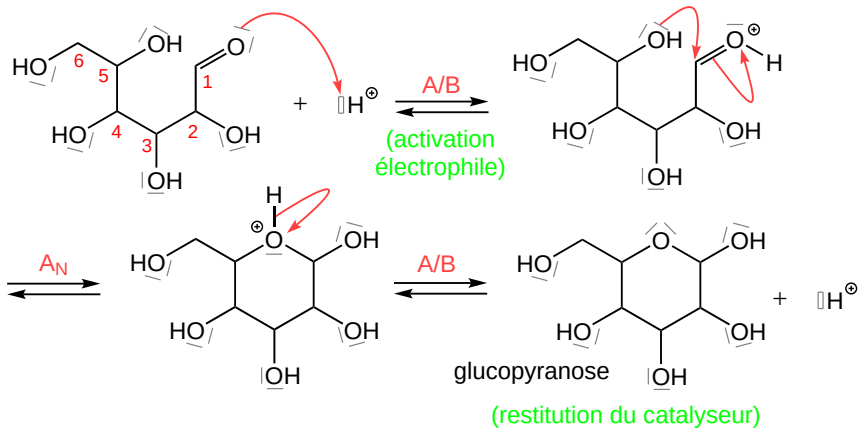
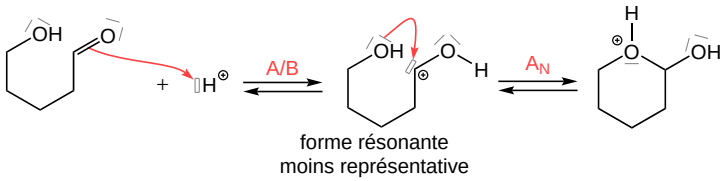


Figure 4 – Mécanisme de formation du glucopyranose en milieu acide

Remarque de formalisme Bien que cela ne constitue pas une erreur, il est préférable d'**éviter** l'écriture d'un mécanisme à partir de formes résonantes (formules mésomères) qui ne représentent pas le mieux la réalité :



Q 4 Analyse du spectre IR

La structure D-glucose diffère de la structure D-glucopyranose par la présence d'une double liaison C=O d'un aldéhyde. Le spectre IR ne présente aucune bande de vibration d'élongation dans le domaine $1\,700\,\mathrm{cm^{-1}}$–$1\,750\,\mathrm{cm^{-1}}$, zone caractéristique de la liaison C=O.

L'échantillon ne contient pas de glucose mais bien du glucopyranose.

De nombreux chimistes ont la mauvaise habitude de parler de *glucose* alors qu'il s'agit de *glucopyranose*.

CC BY NC ND

Q 5 Expression de la constante de vitesse d'ouverture du cycle

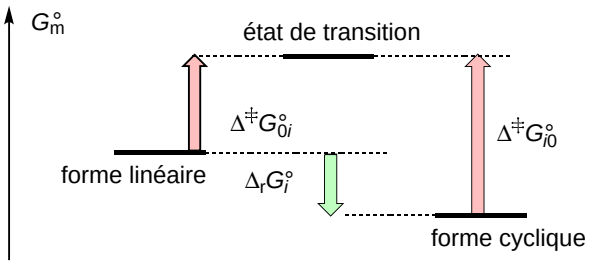


Figure 5 – Diagramme d'enthalpie libre standard molaire

- Par la définition de l'enthalpie libre standard d'activation (**figure 5**) :

$$\Delta_r G^\circ_i = \Delta^\ddagger G^\circ_{0i} - \Delta^\ddagger G^\circ_{i0}.$$

- La relation d'EYRING permet d'écrire :

$$k_{i0} = \frac{k_B T}{h} \times \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\circ_{i0}}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \times \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\circ_{0i} - \Delta_r G^\circ_i}{RT}\right)$$
$$= \frac{k_B T}{h} \times \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\circ_{0i}}{RT}\right) \times \exp\left(\frac{\Delta_r G^\circ_i}{RT}\right)$$

$$\boxed{k_{i0} = k_{0i} \times \exp\left(\frac{\Delta_r G^\circ_i}{RT}\right) \quad \text{relation démontrée.}}$$

Q 6 Rapport des constantes de vitesse

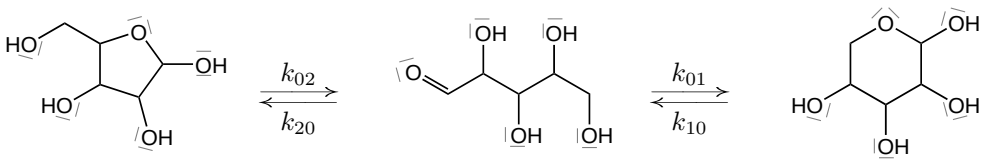
En utilisant la relation précédente :

$$\frac{k_{i0}}{k_{0i}} = \exp\left(\frac{\Delta_r G^\circ_i(T)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta_r H^\circ_i(T) - T\Delta_r S^\circ_i(T)}{RT}\right)$$
$$= \exp\left(-\frac{\Delta_r S^\circ_i(T)}{R}\right) \times \exp\left(\frac{\Delta_r H^\circ_i(T)}{RT}\right)$$

Dans l'approximation d'ELLIGHAM, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendantes de la température :

$$\boxed{\frac{k_{0i}}{k_{i0}} = \eta_i \times B_i(T) \text{ avec } \eta_i = \exp\left(+\frac{\Delta_r S^\circ_i}{R}\right) \text{ et } B_i(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ_i}{RT}\right).}$$

Q 7 Expression des fractions molaires



ribofuranose **2** ribose **0** ribopyranose **1**

- Comme cela a été vu précédemment, la **forme linéaire est très minoritaire**.

$$x_i \overset{\text{déf}}{=} \frac{n_i}{\cancel{n_0} + n_1 + n_2} \approx \frac{n_i}{n_1 + n_2} = \frac{[i]}{[1] + [2]}.$$

CC BY NC ND

• En considérant les réactions comme des actes élémentaires, l'application de **la loi de VAN'T HOFF** s'écrit ($i = 1$ et 2) :

$$r_{\mathrm{f},i} \overset{\text{déf}}{=} \frac{\mathrm{d}[i]}{\mathrm{d}t} = k_{0i} \times [0] - k_{i0} \times [i]$$

• Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, les concentrations sont dans un **état stationnaire**, donc la vitesse de formation de i est nulle :

$$k_{0i} \times [0] = k_{i0} \times [i] \qquad \text{pour} \qquad i = 1 \text{ et } 2.$$

En combinant ces différentes relations :

$$\begin{aligned} x_i &= \frac{\dfrac{k_{0i}}{k_{i0}} \times \cancel{[0]}}{\dfrac{k_{01}}{k_{10}} \times \cancel{[0]} + \dfrac{k_{02}}{k_{20}} \times \cancel{[0]}} \\ &= \frac{\eta_i \times B_i(T)}{\eta_1 \times B_1(T) + \eta_2 \times B_2(T)} \end{aligned}$$

qui est bien la relation à démontrer.

Q 8 Détermination numérique des grandeurs

En calculant le rapport des fractions en quantité de matière :

$$\begin{aligned} \frac{x_1}{x_2} = \frac{\eta_1 \times B_1(T)}{\eta_2 \times B_2(T)} &= \frac{\exp\left(+\dfrac{\Delta_\mathrm{r} S_1^\circ}{R}\right) \times \exp\left(-\dfrac{\Delta_\mathrm{r} H_1^\circ}{RT}\right)}{\exp\left(+\dfrac{\Delta_\mathrm{r} S_2^\circ}{R}\right) \times \exp\left(-\dfrac{\Delta_\mathrm{r} H_2^\circ}{RT}\right)} \\ \ln\left(\frac{x_1}{x_2}\right) &= \left(-\frac{\Delta_\mathrm{r} S_{1\to2}^\circ}{R}\right) + \left(\frac{\Delta_\mathrm{r} H_{1\to2}^\circ}{R}\right) \times \frac{1}{T}. \end{aligned}$$

Si le modèle est validé, alors le nuage de points plaçant :
- $\dfrac{1}{T}$ en abscisse,
- $R \times \ln\left(\dfrac{x_1}{x_2}\right)$ en ordonnée,

doit être au voisinage d'une droite :
- d'ordonnée à l'origine $-\Delta_\mathrm{r} S_{1\to2}^\circ$,
- de coefficient directeur (« pente ») $\Delta_\mathrm{r} H_{1\to2}^\circ$.

La représentation graphique du nuage de points et des résidus est présentée **figure 6**.

CC BY NC ND

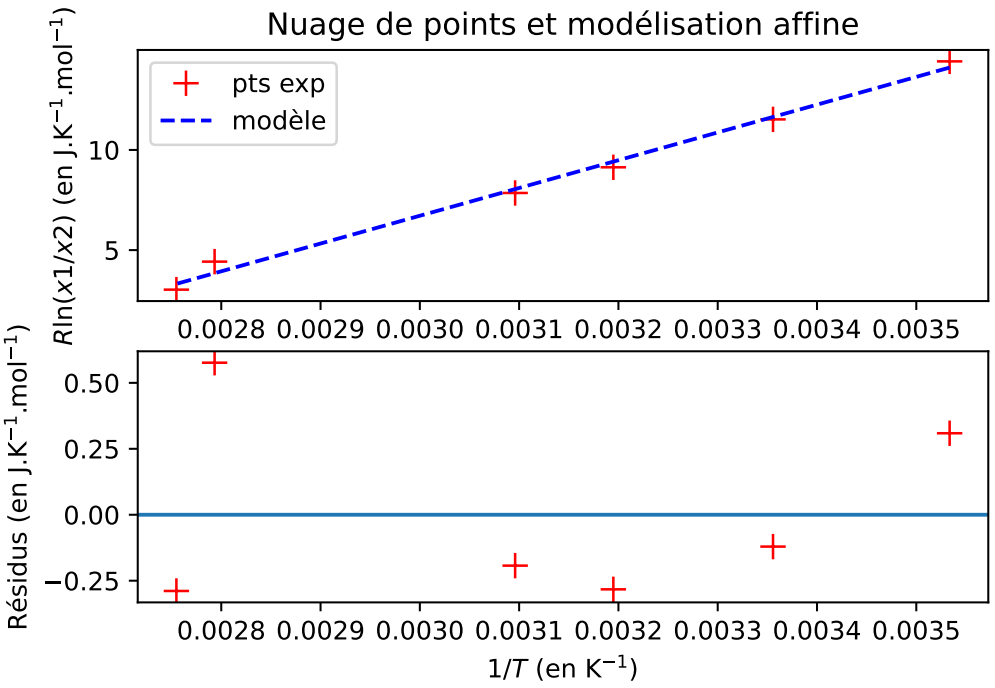


Figure 6 – Nuage de points

Validité du modèle : le nuage de points est visuellement **au voisinage d'une droite**. Le tracé des résidus montre des points **aléatoirement** répartis au dessus et au dessous de la droite-modèle (bien que ce critère soit ici discutable en raison du faible nombre de points expérimentaux). Ces deux critères permettent de valider le modèle.

Le modèle étant validé, la **régression linéaire** fournit :

- coefficient directeur : $13\,865\,\mathrm{J{\cdot}mol^{-1}}$,
- ordonnée à l'origine : $-34{,}881\,2\,\mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$.

$$\Delta_r H^\circ_{1\to 2} = 14\,\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}} \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ_{1\to 2} = 35\,\mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}.$$

de

de données expérimentales avec un modèle affine est une opération courante en physique et oute rigueur, le processus est complexe et nécessite des connaissances avancées de statistique. de fournir un **vocabulaire rigoureux**.
érimentales sont des valeurs discrètes. Elles doivent être comparées à un modèle continu.

ecommandé	**Préférable à...** et remarques
age de points avec … en abscisse et …	« Traçons la droite $y = f(x)$ ». Vous ne tracez pas une droite expérimentale mais des points. Il faut d'autre part impérativement préciser ce qui est porté en abscisse et en ordonnée.
nt visuellement au voisinage d'une	« Les points sont alignés ». S'ils étaient alignés, cela serait soit un hasard total, soit une fraude expérimentale.
ont aléatoirement positifs et négatifs » oints représentatifs des résidus sont épartis au dessus et au dessous de la	« Le coefficient de corrélation $R^2 = 0{,}999\,8$ est proche de 1 ». Le coefficient de corrélation n'est pas un bon indicateur de la validité du modèle. Il n'est pas au programme et plus personne ne s'en sert.
l'origine a pour valeur XXX **unité** ; recteur a pour valeur XXX **unité** »	Ne pas oublier que l'unité de l'ordonnée à l'origine est celle… de l'ordonnée et que celle du coefficient directeur est celle de l'ordonnée divisée par celle de l'abscisse.

e ?
e doit pas vous croire sur parole. Il faut donc **reproduire rapidement l'allure** de la représen- qui s'affiche sur votre calculatrice. Inutile de le faire très précisément (veillez toutefois à tracer gle…).
nce
ramétrer votre calculatrice pour qu'elle place bien la liste de données que vous souhaitez en que vous souhaitez en ordonnée. Une inversion est souvent constatée pour les étudiants peu fournit fatalement l'inverse de coefficient directeur espéré.

Q 9 Température d'inversion

- La température d'inversion est obtenue pour $x_1 = x_2$ soit encore $R \times \ln\left(\dfrac{x_1}{x_2}\right) = 0$.

Avec le modèle utilisé,

$$R \times \ln\left(\frac{x_1}{x_2}\right) = \left(-\frac{\Delta_r S^\circ_{1\to 2}}{R}\right) + \left(\frac{\Delta_r H^\circ_{1\to 2}}{R}\right) \times \frac{1}{T}.$$

$$\boxed{T_{\text{inv}} = \frac{\Delta_r H^\circ_{1\to 2}}{\Delta_r S^\circ_{1\to 2}}.}$$

Numériquement :

$$T_{\text{inv}} = \frac{13\,865\ \text{J·mol}^{-1}}{34{,}881\,2\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}} = 397{,}49\ \text{K}$$

$$\boxed{T_{\text{inv}} = 397\ \text{K}.}$$

- La température trouvée est supérieure à la température d'ébullition et n'est donc jamais atteinte.

Q 10 Retour au glucose

En supposant que ces résultats soient transposables au D-glucose, il se trouve principalement sous la forme pyranose 1 à la température de 298 K, plus petite que la température

CC BY NC ND

d'inversion, car le rapport x_1/x_2 décroît avec la température et la fonction logarithme népérien est strictement croissante.

Q 11 Fructofuranose

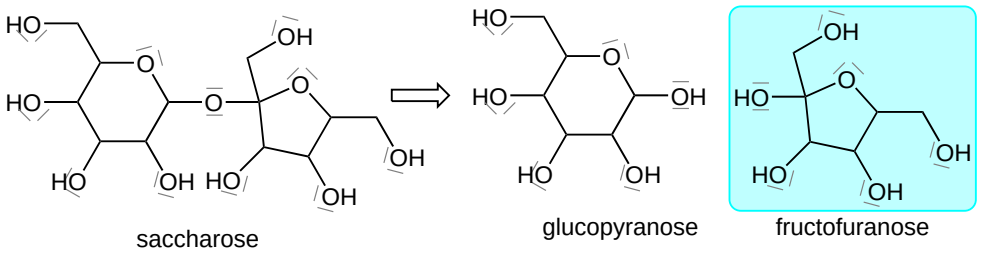


Figure 7 – Formule topologique plane du fructofuranose

Q 12 Autre transformation possible

Le saccharose peut être vu comme faisant partie d'une famille qui pourrait s'appeler **diacétal** car issu de la transformation du groupe −OH d'un hémiacétal avec un autre groupe −OH d'un autre hémiacétal (**figure 8**).

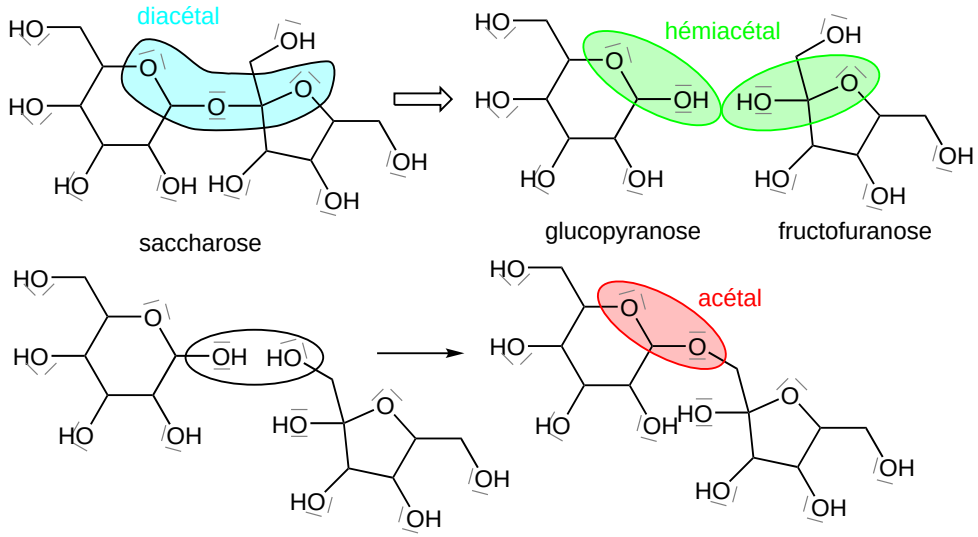


Figure 8 – Analyse des familles fonctionnelles

Il est possible d'imaginer en fait la formation d'un autre acétal par réaction du D-glucopyranose en tant qu'hémiacétal avec le groupe −OH d'un alcool du fructofuranose (**figure 8**). Les combinaisons possibles sont nombreuses ; une seule est présentée ici.

Q 13 Combustion du saccharose

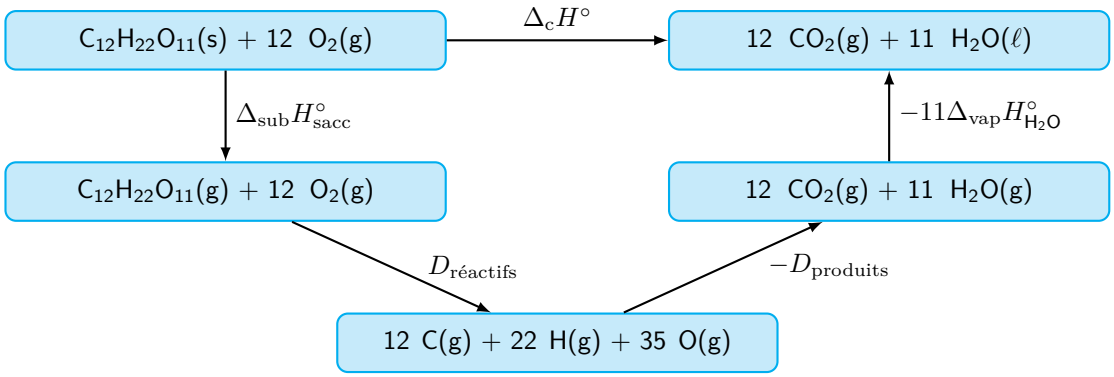
- L'équation de réaction modélisant la combustion du saccharose solide est :

$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) + 12\ O_2(g) \longrightarrow 12\ CO_2(g) + 11\ H_2O(\ell).$$

- Cette réaction est un modèle acceptable de la métabolisation des sucres : le dioxygène est apporté par la respiration et le dioxyde de carbone formé est bien exhalé ; l'eau apparaît comme un co-produit compatible avec la vie.

Q 14 Enthalpie standard de combustion

- En tenant en compte que par définition, les énergies de liaison sont tabulées pour toutes les espèces en phase gazeuse, le cycle thermodynamique suivant permet de mener le calcul.



Le décompte des liaisons dans le saccharose :
- 8 liaisons O−H ;
- 14 liaison C−O (3 atomes d'oxygène intracycliques et 8 groupes OH) ;
- 14 liaisons C−H (22 atomes d'hydrogène − 8 qui sont dans les groupes OH) ;
- 10 liaisons C−C ;

Ainsi :

$$D_{\text{réactifs}} = 8D_{\text{O–H}} + 14D_{\text{C–O}} + 14D_{\text{C–H}} + 10D_{\text{C–C}} + 12D_{\text{O=O}}$$
$$D_{\text{produits}} = 24D_{\text{C=O}} + 22D_{\text{O–H}}.$$

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_{sub} H^\circ_{sacc} - 11\Delta_{vap} H^\circ_{H_2O} + 14D_{\text{C–O}} + 14D_{\text{C–H}} + 12D_{\text{O=O}} + 10D_{\text{C–C}} - 24D_{\text{C=O}} - 14D_{\text{O–H}}.$$

En fait l'enthalpie de sublimation du saccharose n'est pas dans les tables de données thermodynamiques car le saccharose se décompose avant de se sublimer. La valeur donnée dans l'énoncé a été calculée à partir de la valeur de l'enthalpie de combustion qui elle est bien tabulée.

Numériquement :

$$\begin{aligned}\Delta_c H^\circ &= 309 - 11 \times 44{,}0 + 14 \times 351 + 14 \times 415 + 12 \times 498 + 10 \times 349 \\ &\quad - 24 \times 799 - 14 \times 351 \\ &= -5\,643\,\text{kJ·mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_c H^\circ = -5\,643\,\text{kJ·mol}^{-1}.$$

• La photo donne la valeur énergétique massique du saccharose. L'enthalpie de combustion par unité de masse du saccharose est :

$$\Delta H_m = \frac{\Delta_c H^\circ}{M_{sacc}} = \frac{5\,643\,\text{kJ·mol}^{-1}}{342\,\text{g·mol}^{-1}} = 16{,}5\,\text{kJ·g}^{-1}$$

soit aussi 1 650 kJ ≈ 1 683 kJ (lue sur l'étiquette) pour une combustion de 100 g : le modèle de la combustion est un bon modèle pour la métabolisation du sucre.

Q 15 Élévation de température

Pour une combustion isobare et isotherme du sucre, l'enthalpie reçue par un échantillon de masse m du sucre est :

$$\Delta H = \Delta\xi \times \Delta_c H^\circ = \frac{m}{M_{sacc}} \times \Delta_c H^\circ.$$

Cette enthalpie est fournie par le corps de masse m_{corps}, assimilé à de l'eau dont la température varie de ΔT. Lors de cette transformation du corps, il reçoit l'enthalpie :

$$\Delta H_{corps} = m_{corps} \times c_p^\circ \times \Delta T.$$

L'enthalpie reçue par le système chimique est l'opposée de l'enthalpie reçue par le corps :

$$\frac{m}{M_{sacc}} \times \Delta_c H^\circ = -m_{corps} \times c_p^\circ \times \Delta T$$

$$\Delta T = -\frac{m}{m_{corps}} \times \frac{\Delta_c H^\circ}{M_{sacc} \times c_p^\circ}.$$

Numériquement pour un corps de masse $m = 74\,\text{kg}$ (masse moyenne des français selon Wikipédia) :

$$\Delta T = \frac{50\times10^{-3}}{74} \times \frac{5\,643\times10^{3}\,\text{J·mol}^{-1}}{342\,\text{g·mol}^{-1} \times 4{,}18\,\text{J·K}^{-1}\text{·g}^{-1}} = 2{,}7\,\text{K}$$

Moralité : pour ne pas avoir de fièvre, évitez de manger du flan.

2 Hydrolyse du saccharose : le sucre inverti

$$S\,(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \longrightarrow G + F.$$

Q 16 Pouvoir rotatoire initial et final

- Les trois espèces S, G et F sont chirales et contribuent donc au pouvoir rotatoire α de la solution (loi de BIOT) :

$$\alpha = \ell \times ([\alpha_S] \times c_{\text{m},S} + [\alpha_G] \times c_{\text{m},G} + [\alpha_F] \times c_{\text{m},F})$$

où c_m représentent les concentrations **en masse** des espèces chimiques.

- Dans l'état initial, la solution ne contient que du saccharose :

$$\boxed{\alpha_0 = \ell \times [\alpha_S] \times c_{\text{m},S} = \ell \times [\alpha_S] \times \frac{m_0}{V}.}$$

Numériquement :

$$\alpha_0 = 0{,}615\,\text{dm} \times 66\,^\circ\text{·mLdm}^{-1}\text{g}^{-1} \times \frac{30\,\text{g}}{100\,\text{mL}} = 12{,}2^\circ.$$

- Dans l'état final, en considérant la transformation totale (hypothèse faite car l'énoncé ne précise rien), la quantité de matière de fructofuranose et de glucopyranose est la quantité initiale de saccharose. Il s'en forme donc chacun avec une masse (identique car ce sont des isomères) :

$$m_\text{f} = n_0 \times M_G = m_0 \times \frac{M_G}{M_S}.$$

Le pouvoir rotatoire dans l'état final est donc :

$$\boxed{\alpha_\infty = \ell \times ([\alpha_G] + [\alpha_F]) \times \frac{m_0}{V} \times \frac{M_G}{M_S}.}$$

Numériquement :

$$\alpha_\infty = 0{,}615\,\text{dm} \times (52 - 92)\,^\circ\text{·mLdm}^{-1}\text{g}^{-1} \times \frac{30\,\text{g}}{100\,\text{mL}} \times \frac{180}{342} = -3{,}88^\circ.$$

Q 17 Expression du pouvoir rotatoire

La quantité de saccharose à la date t est $n_\text{S} = n_0 - n_\text{G}$. D'après les calculs qui précèdent :

$$\boxed{\begin{aligned}
\alpha_0 &= \frac{\ell}{V} \times [\alpha_S] \times n_0 \times M_\text{S} \\
\alpha_\infty &= \frac{\ell}{V} \times ([\alpha_G] + [\alpha_F]) \times n_0 \times M_G \\
\alpha(t) &= \frac{\ell}{V} \times \Big[[\alpha_S] \times (n_0 - n_\text{G}(t)) \times M_\text{S} + ([\alpha_G] + [\alpha_F]) \times n_\text{G}(t) \times M_G\Big].
\end{aligned}}$$

CC BY NC ND

Q 18 Compatibilité avec l'ordre 1

- Par définition de la vitesse de consommation du saccharose : $r_c = -\dfrac{\mathrm{d}[S]}{\mathrm{d}t}$.
- Pour le modèle de l'ordre 1 : $r_c = k_{app} \times [S]$.

Les deux expressions permettent de trouver l'équation différentielles homogène du premier ordre à coefficient constant dont la solution respectant la condition initiale est :

La suite de l'énoncé laisse supposer que la constante de vitesse est apparente car elle dépend de la concentration en ion hydrogène.

$$[S](t) = [S]_0 \mathrm{e}^{-k_{app}t}$$
$$\text{soit encore} \qquad n_0 - n_G(t) = n_0 \times \mathrm{e}^{-k_{app}t}.$$

- La difficulté est maintenant de relier cette loi horaire (modèle) à la loi horaire en pouvoir rotatoire. Le plus simple est de retravailler l'expression de $\alpha(t)$ en faisant clairement apparaître $n_0 - n_G(t)$:

$$\begin{aligned}
\alpha(t) &= \frac{\ell}{V} \times \Big[[\alpha_S] \times (n_0 - n_G(t)) \times M_S + ([\alpha_G] + [\alpha_F]) \times n_G(t) \times M_G\Big] \\
&= \frac{\ell}{V} \times \Big[[\alpha_S] \times (n_0 - n_G(t)) \times M_S + ([\alpha_G] + [\alpha_F]) \times (n_G(t) - n_0 + n_0) \times M_G\Big] \\
&= \alpha_\infty + \frac{\ell}{V} \times \Big[[\alpha_S] \times M_S - ([\alpha_G] + [\alpha_F]) \times M_G\Big] \times (n_0 - n_G(t)) \\
&= \alpha_\infty + \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{n_0}\right) \times (n_0 - n_G(t))
\end{aligned}$$

$$\frac{n_0 - n_G(t)}{n_0} = \frac{\alpha(t) - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty}.$$

La loi horaire en pouvoir rotatoire dans le modèle de l'ordre 1 est donc :

$$\ln\left(\frac{\alpha(t) - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty}\right) = -k_{app}t.$$

Si le modèle d'ordre 1 est valide, alors le nuage points plaçant :
- la durée t en abscisse,
- $\ln\left(\dfrac{\alpha(t) - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty}\right)$ en ordonnée,

peut être ajusté par une droite de coefficient directeur $-k_{app}$ et d'ordonnée à l'origine nulle. La représentation graphique est présentée **figure 9**.

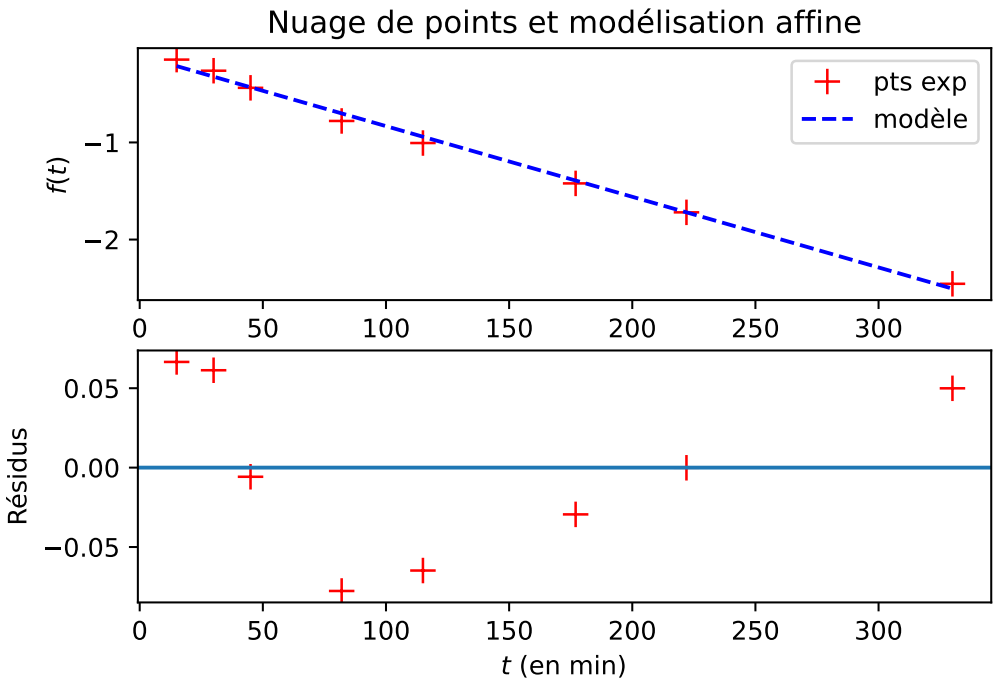


Figure 9 – Nuage de points

Validité du modèle : le nuage de points est visuellement au voisinage d'une droite. Le tracé des résidus montre toutefois des points **non aléatoirement** répartis au dessus et au dessous de la droite-modèle mais répartis par blocs, ce qui *a priori* invalide le modèle. Toutefois, le faible nombre de mesure ne permet pas d'être aussi catégorique.

Q 19 Ordre par rapport à l'ion hydrogène

L'ordonnée à l'origine est non nulle car elle est entachée d'une incertitude mais qui n'est pas évaluée ici.

La **régression linéaire** pour la solution A fournit :
- coefficient directeur : $-7{,}275\times10^{-3}\,\text{min}^{-1}$,
- ordonnée à l'origine : $-0{,}10$.

La **régression linéaire** pour la solution B fournit :
- coefficient directeur : $-4{,}418\times10^{-3}\,\text{min}^{-1}$,
- ordonnée à l'origine : $-0{,}04$.

Ainsi, $k_{\text{app,A}} = 7{,}275\times10^{-3}\,\text{min}^{-1}$ et $k_{\text{app,B}} = 4{,}418\times10^{-3}\,\text{min}^{-1}$.

Dans le modèle d'une loi de vitesse d'ordre h par rapport à H^+ :

$$k_{\text{app}} = k \times [\text{H}^+]^h.$$

H^+ joue le rôle de catalyseur : il est consommé en cours de transformation. L'usage courant est de considérer que la constante de vitesse dépend de la concentration **initiale** en catalyseur :

$$k_{\text{app,A}} = k \times c_A^h \qquad \text{et} \qquad k_{\text{app,B}} = k \times c_B^h$$

$$\left(\frac{c_A}{c_B}\right)^h = \frac{k_{\text{app,A}}}{k_{\text{app,B}}}$$

$$h \times \ln\left(\frac{c_A}{c_B}\right) = \ln\left(\frac{k_{\text{app,A}}}{k_{\text{app,B}}}\right)$$

$$\boxed{h = \frac{\ln\left(\dfrac{k_{\text{app,A}}}{k_{\text{app,B}}}\right)}{\ln\left(\dfrac{c_A}{c_B}\right)}.}$$

Numériquement :

$$h = \frac{\ln\left(\dfrac{7{,}275\times10^{-3}\,\text{min}^{-1}}{4{,}418\times10^{-3}\,\text{min}^{-1}}\right)}{\ln\left(\dfrac{0{,}92\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}{0{,}53\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}\right)} = 0{,}90.$$

En conservant la valeur entière la plus proche :

$$\boxed{h = 1.}$$

Pour les deux expériences les valeurs de la constante de vitesse sont :

$$k_A = \frac{k_{\text{app,A}}}{c_A^1} = \frac{7{,}275\times10^{-3}\,\text{min}^{-1}}{0{,}92\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 7{,}908\times10^{-3}\,\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$
$$k_B = \frac{k_{\text{app,B}}}{c_B^1} = \frac{4{,}418\times10^{-3}\,\text{min}^{-1}}{0{,}53\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 8{,}336\times10^{-3}\,\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

En prenant la moyenne des deux valeurs :

$$\boxed{8{,}1\times10^{-3}\,\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}.}$$

Partie 2 - Étude du procédé industriel du raffinage du sucre de betterave

3 Étape d'extraction par diffusion

Q 20 Phénomène d'osmose

- Le phénomène d'osmose est le **transfert de solvant** ente deux compartiments séparés par une membrane semi-perméable. Le solvant est transféré depuis la solution de plus petite concentration totale en solutés vers la solution de plus grande concentration totale en solutés.
- La pression osmotique est la **différence de pression** entre deux points de **même altitude** dans les deux compartiments, quand le système est à l'**équilibre thermodynamique**.

Q 21 Relation de VAN'T HOFF

Système étudié :

- solution intracellulaire, modélisée par une solution aqueuse de concentration totale en solutés c et à la pression p_{int},
- et solution extracellulaire, modélisée par l'eau pure, à la pression p_{ext}.

Les hypothèses nécessaires à la démonstration sont :

- les solutions sont idéales et incompressibles,
- la quantité de solutés est petite devant la quantité d'eau,
- le volume de la solution est assimilé au volume de l'eau pure, en même quantité que dans la solution.

Dans l'approximation des liquides incompressibles, l'égalité des potentiels chimiques de l'eau dans les deux milieux s'écrit :

$$\mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}}(T) + V^\star_{\text{m,H}_2\text{O}} \times (p_{\text{int}} - p^\circ) + RT \times \ln x_{\text{H}_2\text{O}} = \mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}}(T) + V^\star_{\text{m,H}_2\text{O}} \times (p_{\text{ext}} - p^\circ)$$
$$\Pi = p_{\text{int}} - p_{\text{ext}} = -\frac{RT}{V^\star_{\text{m,H}_2\text{O}}} \times \ln x_{\text{H}_2\text{O}}$$

Pour la solution diluée, en notant $x_S \ll x_{\text{H}_2\text{O}}$ la somme des fractions molaires de tous les solutés :

$$\ln x_{\text{H}_2\text{O}} = \ln(1 - x_S) \approx -x_S$$

(développement limité au premier ordre en x_S).

CC BY NC ND

Or :

$$x_S \overset{\text{déf}}{=} \frac{n_S}{n_{\mathrm{H_2O}} + n_S} \approx \frac{n_S}{n_{\mathrm{H_2O}}}$$

D'où, en reportant dans l'expression de Π :

$$\Pi = RT \times \frac{n_S}{n_{\mathrm{H_2O}} \times V^\star_{\mathrm{m,H_2O}}} \approx RT \times \frac{n_S}{V_{\text{solution}}} = RTc.$$

Q 22 **Valeur de la pression osmotique**

La fraction en masse de saccharose dans le liquide intracellulaire est $w = 0{,}16$.

$$w = \frac{m_S}{m_S + m_{\mathrm{H_2O}}} \approx \frac{m_S}{m_{\mathrm{H_2O}}} = \frac{n_S \times M_S}{\rho \times V} = c \times \frac{M_S}{\rho}$$
$$c = \frac{w\rho}{M_S}$$

$$\boxed{\Pi = \frac{RTw\rho}{M_S}.}$$

Rappel En se servant du travail des forces de pression : $\mathrm{Pa} = \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{m^3}}$.

Numériquement :

$$\Pi = \frac{8{,}31\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}} \times 343\ \mathrm{K} \times 0{,}16 \times 1{\times}10^6\ \mathrm{g{\cdot}m^{-3}}}{342\ \mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}} = 1{,}33{\times}10^6\ \mathrm{Pa}$$

$$\boxed{\Pi = 13{,}3\ \text{bar}.}$$

La pression osmotique calculée dans le modèle est sous-évaluée par rapport à celle mesurée à 34 bar. Parmi les raisons déjà évoquées, le modèle de la **solution idéale** et peu concentrée est certainement assez éloigné de la réalité. D'autre part, le calcul a été mené **comme si le seul soluté était le saccharose** ce qui est probablement loin d'être le cas.

Q 23 **Problème majeur**

L'extraction par diffusion est d'autant plus efficace que la solution extracellulaire est peu concentrée. Or justement pour obtenir *in fine* le saccharose solide, des étapes de concentration sont nécessaires.

4 Étape de purification : chaulage et carbonatation

Q 24 **Équation de décomposition du carbonate de calcium**

$$\boxed{\mathrm{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons \mathrm{CaO(s)} + \mathrm{CO_2(g)}.}$$

- Un système ne contenant que ces trois espèces chimiques :
  - est décrit par $X = 5$ paramètres intensifs : T, p, $x_{\mathrm{CaCO_3}}$, x_{CaO}, $x_{\mathrm{CO_2}}$;
  - qui sont liés par $Y = 4$ relations : $x_{\mathrm{CaCO_3}} = x_{\mathrm{CaO}} = x_{\mathrm{CO_2}} = 1$ et la loi de GULDBERG et WAAGE $K^\circ = \dfrac{x_{\mathrm{CO_2}} \times p_{\text{éq}}}{p^\circ}$.

La variance du système est donc

$$\boxed{v = 1.}$$

Si la température est fixée par l'expérimentateur alors un tel système ne peut exister qu'à une seule pression.

Q 25 Pression d'équilibre

- La variance montre que si les trois espèces coexistent dans un système alors il existe une seule pression d'équilibre pour une température donnée, déterminée par la loi de GULDBERG et WAAGE :

$$K^\circ = Q_{r,éq} = \frac{p_{CO_2,éq}}{p^\circ}.$$

- L'enthalpie standard de réaction se détermine par la loi de HESS :

$$\Delta_r H^\circ = (1\,207{,}4 - 635{,}1 - 393{,}5)\ \text{kJ·mol}^{-1} = 178{,}8\ \text{kJ·mol}^{-1}.$$

Par définition, l'entropie standard de réaction est :

$$\Delta_r S^\circ = (-92{,}9 + 38{,}1 + 213{,}7)\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1} = 158{,}9\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}.$$

Dans l'approximation d'ELLINGHAM et par définition de K° :

$$\begin{aligned} K^\circ &= \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ}{RT}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{178{,}8\times10^3\ \text{J·mol}^{-1} - 1\,000\ \text{K} \times 158{,}9\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}}{8{,}31\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1} \times 1\,000\ \text{K}}\right) \\ &= 9{,}120\times10^{-2}. \end{aligned}$$

$$p_{CO_2,éq} = K^\circ \times p^\circ = 9{,}120\times10^{-2}\ \text{bar}.$$

Q 26 Choix de la température

La loi de VAN'T HOFF (encore lui…) s'écrit :

$$\frac{\mathrm{d}\ln K^\circ}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0.$$

$K^\circ(T)$ est fonction croissante de la température, donc $p_{CO_2,éq}$ aussi. Afin de favoriser la transformation dans le sens de formation de la chaux CaO il faut donc travailler **à haute température**.

Remarque Autre façon de répondre :

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} - \frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right).$$

K° est une fonction croissante de la température comme une fonction en $\exp(-1/T)$ (car $\Delta_r H^\circ > 0$). Toutefois, la démonstration est moins rigoureuse car elle sous-entend que $\Delta_r H^\circ > 0$ quelle que soit la température et que $\Delta_r S^\circ$ est indépendant de la température, ce qui est vrai dans l'approximation d'ELLINGHAM, mais n'est pas forcément vrai dans le cas général.

Q 27 Évolution de la pression avec la température

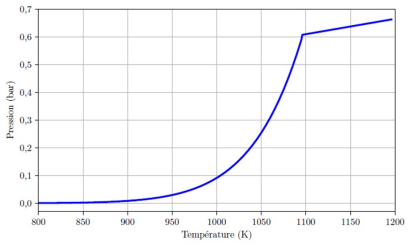


Figure 10 – Évolution de la pression dans le réacteur en fonction de la température

• L'avancement maximal de la transformation est $\xi_{\max} = n_0 = 1{,}00\,\text{mol}$. Par conséquent, la pression maximale atteinte par le système à la température T est :

$$p_{\max}(T) = \frac{n_0 RT}{V}.$$

En particulier, $p_{\max}(1\,000\,\text{K}) = \dfrac{1 \times 8{,}31 \times 1000}{0{,}150} = 5{,}54{\times}10^4\,\text{Pa} = 0{,}554\,\text{bar}$.

• Comme cela a été vu, pour $T = 1\,000\,\text{K}$, $p_{\text{CO}_2,\text{éq}} = 9{,}120{\times}10^{-2}\,\text{bar} < p_{\max}(1\,000\,\text{K})$: pour cette température, le système est en **état d'équilibre chimique**.

La courbe représentative pour $T < 1\,097\,\text{K}$ est une courbe de type $\exp\left(-\dfrac{1}{T}\right)$.

$T < 1\,097\,\text{K}$: présence des trois espèces chimiques.

• Pour $T > 1\,097\,\text{K}$, K° est suffisamment élevée pour que la transformation soit totale. Il y a **rupture d'équilibre chimique**. La pression prend alors l'expression de $p_{\max}(T)$ qui est **linéaire en fonction de la température**.

$T > 1\,097\,\text{K}$: présence de chaux vive et de dioxyde de carbone uniquement.

Q 28 Script Python

Attention : le graphique de l'énoncé présente la pression en bar.

• Pour la fonction $f(T) = p^\circ \times \exp\left(-\dfrac{\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ}{RT}\right)$:

```
exp(-(178.8e3 - T * 158.9) / (8.31 * T))
```

• Pour la fonction $g(T) = \dfrac{n_0 RT}{V}$:

```
(8.31 * T) / (0.150 * 1e5)
```

• Pour l'intersection $h(T) = f(T) - g(T)$:

```
f(T) - g(T)
```

Q 29 Conditions optimales

• Le premier graphique montre que le taux de conversion maximal est atteint plus vite à haute température (ce qui n'est pas une surprise compte tenu de la loi d'ARRHENIUS). Le résultat est peu modifié entre 860 °C et 900 °C : pour des raisons de coûts énergétiques, 860 °C semble être un bon compromis.

• Le deuxième graphique montre que le taux de conversion maximal est atteint plus vite aux basses pressions partielles de dioxyde de carbone. Maintenir un basse pression ne doit pas être d'un coût énergétique très important.

Conditions optimales : 860 °C et 16,71 kPa.

Q 30 pH de la solution

• La masse d'hydroxyde de calcium formé par transformation totale de la chaux vive est :

$$m_{\text{Ca(OH)}_2} = n_{\text{CaO,initial}} \times M_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{m}{M_{\text{CaO}}} \times M_{\text{Ca(OH)}_2}$$
$$= \frac{2{,}5\,\text{kg}}{56{,}1\,\text{g·mol}^{-1}} \times 74{,}1\,\text{g·mol}^{-1} = 3{,}3\,\text{kg}.$$

Or la masse minimale nécessaire à la saturation d'un mètre-cube de solution est $m_{\min} = s_m \times V = 1{,}25{\times}10^3\,\text{g·m}^{-3} \times 1\,\text{m}^3 = 1{,}25\,\text{kg}$, plus petite que la masse d'hydroxyde de calcium formé : la **solution est saturée**. La masse d'hydroxyde de calcium dissous est donc $m_{\min}$.

La formation d'ion hydroxyde est modélisée par la réaction d'équation :

$$\mathrm{Ca(OH)_2(s)} \rightleftharpoons \mathrm{Ca^{2+}(aq)} + 2\,\mathrm{HO^-(aq)}.$$

La concentration en quantité d'ion hydroxyde dans la solution est donc :

$$[\mathrm{HO^-}] = 2 \times \frac{s_\mathrm{m}}{M_{\mathrm{Ca(OH)_2}}} = \frac{K_\mathrm{e}(c^\circ)^2}{[\mathrm{H_3O^+}]}.$$

Le pH de la solution est donc :

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{e} - \log\left(\frac{M_{\mathrm{Ca(OH)_2}} \times c^\circ}{2s_\mathrm{m}}\right).$$

En fait à la température de 45 °C, $\mathrm{p}K_\mathrm{e} = 13{,}4$, ce qui modifie assez sensiblement le résultat.

Numériquement :

$$\mathrm{pH} = 14{,}0 + \log\left(\frac{74{,}1\,\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}} \times 1\,\mathrm{mol{\cdot}L^{-1}}}{2 \times 1{,}25\,\mathrm{g{\cdot}L^{-1}}}\right) = 12{,}5$$

ce qui correspond bien au pH optimal de purification par précipitation.

CC BY NC ND

Problème 2

Description thermodynamique du mélange eau – saccharose

1 Préambule

Q 31 Expressions des potentiels chimiques

- Pour le potentiel chimique de l'eau liquide, en référence corps pur :

$$\mu_{\mathrm{e},\ell}(T,p,x_\mathrm{e}) = \mu^\star_{\mathrm{e},\ell}(T,p) + RT \times \ln a_{\mathrm{e},\ell}.$$

- Pour le potentiel chimique de l'eau vapeur, en référence état standard (c'est-à-dire corps pur et pression standard) :

$$\mu_{\mathrm{e,g}}(T,p) = \mu^\circ_{\mathrm{e,g}}(T) + RT \times \ln\left(\frac{p_\mathrm{e}}{p^\circ}\right) = \mu^\circ_{\mathrm{e,g}}(T) + RT \times \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right).$$

Q 32 Pression de vapeur saturante

- La pression de vapeur saturante est la pression du gaz (donc du système) pour un **corps pur** en équilibre sous deux phases, gazeuse et condensée.
- Dans le cas d'un gaz constitué de plusieurs espèces chimiques, la pression de vapeur saturante est la pression **partielle** de l'espèce chimique étudiée en équilibre avec la **phase condensée pure**.

Q 33 Cas de l'eau

Dans le cas de l'eau corps pur, en équilibre sous deux phases :

$$\mu_{\mathrm{e},\ell}(T,p) = \mu^\star_{\mathrm{e},\ell}(T) \qquad \text{et} \qquad \mu_{\mathrm{e,g}}(T,p) = \mu^\circ_{\mathrm{e,g}}(T) + RT \times \ln\left(\frac{p^\star_{\mathrm{sat,e}}}{p^\circ}\right).$$

L'égalité des potentiels chimiques de l'eau dans les deux phases conduit à :

$$\mu^\star_{\mathrm{e},\ell}(T) = \mu^\circ_{\mathrm{e,g}}(T) + RT \times \ln\left(\frac{p^\star_{\mathrm{sat,e}}}{p^\circ}\right).$$

Q 34 Cas du sirop

Dans ce cas, le potentiel chimique de l'eau dans la phase liquide s'écrit :

$$\mu_{\mathrm{e},\ell}(T,p,x_\mathrm{e}) = \mu^\star_{\mathrm{e},\ell}(T,p) + RT \times \ln a_{\mathrm{e},\ell}$$

et dans la phase gazeuse :

$$\mu_{\mathrm{e,g}}(T,p_\mathrm{e}) = \mu^\circ_{\mathrm{e,g}}(T) + RT \times \ln\left(\frac{p_\mathrm{e}}{p^\circ}\right)$$

L'égalité des potentiels chimiques de l'eau dans les deux phases conduit bien à la relation demandée :

$$\mu^\star_{\mathrm{e},\ell} + RT \times \ln a_{\mathrm{e},\ell} = \mu^\circ_{\mathrm{e,g}} + RT \times \ln\left(\frac{p_\mathrm{e}}{p^\circ}\right).$$

CC BY NC ND

Q 35 Relation avec l'activité

En combinant les résultats des questions précédentes :

$$\mu^\star_{\mathrm{e},\ell} + RT \times \ln a_{\mathrm{e},\ell} = \mu^\circ_{\mathrm{e,g}} + RT \times \ln\left(\frac{p_\mathrm{e}}{p^\circ}\right)$$

$$\cancel{\mu^\circ_{\mathrm{e,g}}} + RT \times \ln\left(\frac{p^\star_{\mathrm{sat,e}}}{p^\circ}\right) + RT \times \ln a_{\mathrm{e},\ell} = \cancel{\mu^\circ_{\mathrm{e,g}}} + RT \times \ln\left(\frac{p_\mathrm{e}}{p^\circ}\right)$$

$$\frac{p^\star_{\mathrm{sat,e}}}{p^\circ} \times a_{\mathrm{e},\ell} = \frac{p_\mathrm{e}}{p^\circ}$$

$$\boxed{a_{\mathrm{e},\ell} = \frac{p_\mathrm{e}}{p^\star_{\mathrm{sat,e}}}.}$$

2 Étude de l'élévation de la température

Q 36 Mélange idéal

Dans le modèle du mélange liquide idéal :

$$\boxed{a_{\mathrm{e},\ell} = x_\mathrm{e}.}$$

Q 37 Compatibilité du modèle avec la limite d'idéalité pour l'activité

Le modèle du mélange liquide idéal est construit sur la référence corps pur. Ainsi, le coefficient d'activité doit tendre vers celui de l'idéalité (soit de valeur 1) quand x_e tend vers 1. Or :

$$\lim_{x_\mathrm{e}\to 1} \gamma_\mathrm{e} = \lim_{x_\mathrm{e}\to 1} \exp\left(\alpha \times (1-x_\mathrm{e})^2\right) = \mathrm{e}^0 = 1.$$

Il y a donc bien compatibilité du modèle des solutions strictement régulières avec celui du modèle idéal.

Q 38 Compatibilité du modèle avec la limite d'idéalité pour le coefficient α

Le cas du mélange idéal est celui pour lequel les interactions entre les entités A, entre les entités B et entre les entités A et B sont du même ordre de grandeur :

$$\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB} = \epsilon_{AB}.$$

Dans ce cas, $\alpha = 0$ et donc $a_{\mathrm{e},\ell} = x_\mathrm{e}$, ce qui correspond bien au modèle idéal.

Q 39 Relation de GIBBS-Duhem

- La quatrième identité thermodynamique pour le mélange eau-saccharose s'écrit :

$$\boxed{\mathrm{d}G = -S\cdot\mathrm{d}T + V\cdot\mathrm{d}p + \mu_\mathrm{e}\cdot\mathrm{d}n_\mathrm{e} + \mu_\mathrm{s}\cdot\mathrm{d}n_\mathrm{s}.}$$

- La relation d'EULER pour l'enthalpie libre G s'écrit :

$$\boxed{G = n_\mathrm{e}\times\mu_\mathrm{e} + n_\mathrm{s}\times\mu_\mathrm{s}.}$$

- En différenciant la relation d'EULER et en exploitant la quatrième identité thermodynamique :

$$\mathrm{d}G = n_\mathrm{e}\cdot\mathrm{d}\mu_\mathrm{e} + \mu_\mathrm{e}\cdot\mathrm{d}n_\mathrm{e} + n_\mathrm{s}\cdot\mathrm{d}\mu_\mathrm{s} + \mu_\mathrm{s}\cdot\mathrm{d}n_\mathrm{s}$$

$$-S\cdot\mathrm{d}T + V\cdot\mathrm{d}p + \cancel{\mu_\mathrm{e}\cdot\mathrm{d}n_\mathrm{e}} + \cancel{\mu_\mathrm{s}\cdot\mathrm{d}n_\mathrm{s}} = n_\mathrm{e}\cdot\mathrm{d}\mu_\mathrm{e} + \cancel{\mu_\mathrm{e}\cdot\mathrm{d}n_\mathrm{e}} + n_\mathrm{s}\cdot\mathrm{d}\mu_\mathrm{s} + \cancel{\mu_\mathrm{s}\cdot\mathrm{d}n_\mathrm{s}}.$$

Pour une évolution en conditions isotherme ($\mathrm{d}T = 0$) et isobare ($\mathrm{d}p = 0$) :

$$n_\mathrm{e}\cdot\mathrm{d}\mu_\mathrm{e} + n_\mathrm{s}\cdot\mathrm{d}\mu_\mathrm{s} = 0$$

$$\frac{n_\mathrm{e}}{n_\mathrm{e}+n_\mathrm{s}}\cdot\mathrm{d}\mu_\mathrm{e} + \frac{n_\mathrm{s}}{n_\mathrm{e}+n_\mathrm{s}}\cdot\mathrm{d}\mu_\mathrm{s} = 0$$

qui est bien la relation recherchée.

Rapport du jury La démarche, la relation d'EULER et le résultat sont donnés dans le sujet. Les candidats qui répondent à la question réussissent logiquement plutôt bien à la traiter. Les contorsions calculatoires qui ne démontrent rien ne sont pas valorisées.

CC BY NC ND

Q 40 Coefficient d'activité du saccharose

Première méthode – Sous-entendue par l'énoncé.

En différenciant l'expression des potentiels chimiques, à température et pression constantes :

$$\mu_{\mathrm{e},\ell}(T,p,x_\mathrm{e}) = \mu^\star_{\mathrm{e},\ell}(T,p) + RT \times \left(\alpha \times (1-x_\mathrm{e})^2\right) + RT \ln x_\mathrm{e}$$

$$\mathrm{d}\mu_{\mathrm{e},\ell} = 0 + RT\left(-2\alpha(1-x_\mathrm{e}) + \frac{1}{x_\mathrm{e}}\right)\cdot \mathrm{d}x_\mathrm{e}.$$

$$\text{et } \mathrm{d}\mu_{\mathrm{s},\ell} = RT\left(-2\alpha_\mathrm{s}(1-x_\mathrm{s}) + \frac{1}{x_\mathrm{s}}\right)\cdot \mathrm{d}x_\mathrm{s}.$$

En utilisant la relation de GIBBS-DUHEM (et avec $\mathrm{d}x_\mathrm{e} = -\mathrm{d}x_\mathrm{s}$) :

$$\cancel{RT} \times (-2\alpha x_\mathrm{e}(1-x_\mathrm{e}) + 1)\cdot\cancel{\mathrm{d}x_\mathrm{e}} - \cancel{RT} \times (-2\alpha_\mathrm{s}(1-x_\mathrm{s})x_\mathrm{s} + 1)\cdot\cancel{\mathrm{d}x_\mathrm{e}} = 0$$

Or $x_\mathrm{e}(1-x_\mathrm{e}) = (1-x_\mathrm{s})x_\mathrm{s}$. Ainsi :

$$-2(\alpha-\alpha_\mathrm{s})x_\mathrm{e}(1-x_\mathrm{e}) = 0$$

Or la relation doit être vraie pour toute valeur de x_e, ce qui impose bien $\alpha - \alpha_\mathrm{s} = 0$.

Deuxième méthode – Moins calculatoire.

$$\alpha = \omega \times \left(\epsilon_{AB} - \frac{1}{2} \times (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})\right)$$

$$\alpha_\mathrm{s} = \omega \times \left(\epsilon_{BA} - \frac{1}{2} \times (\epsilon_{BB} + \epsilon_{AA})\right)$$

Même si l'énoncé ne précise pas la nature de ω, il n'est pas absurde de penser que ce paramètre est identique pour α et α_s.

Q 41 Relation sur l'activité

D'après l'énoncé, à la température T :

$$p_\mathrm{e} = p^\circ \times \exp\left(A - \frac{B}{T+C}\right).$$

Dans le cas du corps pur, la pression de saturation est obtenue à la température d'ébullition $T_\text{éb}$.

$$p^\star_{\mathrm{sat,e}}(T) = p^\star_{\mathrm{sat,e}}(T_\text{éb}) = p^\circ \times \exp\left(A - \frac{B}{T_\text{éb}+C}\right).$$

En reprenant la relation démontrée précédemment :

$$a_{\mathrm{e},\ell} = \frac{p_\mathrm{e}(T)}{p^\star_{\mathrm{sat,e}}(T)}$$

$$\exp\left(\alpha \times (1-x_\mathrm{e})^2\right) \times x_\mathrm{e} = \frac{p^\circ \times \exp\left(A - \dfrac{B}{T+C}\right)}{p^\circ \times \exp\left(A - \dfrac{B}{T_0+C}\right)}$$

T_0 est la température d'ébullition de l'eau pure sous la pression $p^\star_{\mathrm{sat,e}}$.

Q 42 Élévation de température

$$\exp\left(\alpha \times (1-x_\mathrm{e})^2\right) \times x_\mathrm{e} = \exp\left(B \times \frac{(T+C)-(T_0+C)}{(T+C)(T_0+C)}\right)$$

$$\alpha \times (1-x_\mathrm{e})^2 + \ln x_\mathrm{e} \approx B \times \frac{T-T_0}{(T_0+C)^2}$$

CC BY NC ND

$$\boxed{T - T_0 = \left(\alpha \times (1 - x_\mathrm{e})^2 + \ln x_\mathrm{e}\right) \times \frac{(T_0 + C)^2}{B}.}$$

- En utilisant la relation donnée par l'énoncé :

$$x_\mathrm{e} = \frac{1}{1 + \dfrac{w_\mathrm{s}}{1 - w_\mathrm{s}} \times \dfrac{M_\mathrm{e}}{M_\mathrm{s}}}$$

les valeurs numériques sont :

w_s	0,05	0,30	0,50	0,80
x_e	0,997	0,978	0,950	0,826
$T - T_0$ (en °C)	0,17	1,26	2,39	1,25

le calcul a été fait avec $T_0 = 373\,\mathrm{K}$ qui est la température d'ébullition de l'eau pure à la pression standard.

Q 43 **Analyse**

- L'élévation de température ne suit pas une loi monotone. Elle reste faible pour les proportions en masse analysées.
- À l'échelle du graphique, il est difficile de dire si le modèle donne des valeurs proches des valeurs expérimentales pour les proportions en masse analysées.
- Visiblement le modèle n'est pas bon pour $w_\mathrm{s} > 0{,}70$.

3 Étude de la solubilité du saccharose dans l'eau

Q 44 **Enthalpie libre de mélange**

- Pour les corps purs : $G_\mathrm{e}^\star = n_\mathrm{e}\mu_\mathrm{e}^\star$ et $G_\mathrm{s}^\star = n_\mathrm{s}\mu_\mathrm{s}^\star$.
- Après mélange, en exploitant $(1 - x_\mathrm{s}) = x_\mathrm{e}$ et $(1 - x_\mathrm{e}) = x_\mathrm{s}$ et $\alpha = \alpha_\mathrm{s}$:

$$\begin{aligned}
G_\mathrm{mél} &= n_\mathrm{e}\mu_\mathrm{e} + n_\mathrm{s}\mu_\mathrm{s} \\
&= n_\mathrm{e} \times \left(\mu_\mathrm{e}^\star + RT(\alpha x_\mathrm{s}^2 + \ln x_\mathrm{e})\right) + n_\mathrm{s} \times \left(\mu_\mathrm{s}^\star + RT(\alpha x_\mathrm{e}^2 + \ln x_\mathrm{x})\right) \\
&= G_\mathrm{e}^\star + G_\mathrm{s}^\star + RT(n_\mathrm{e}\ln x_\mathrm{e} + n_\mathrm{s}\ln x_\mathrm{s}) + \alpha RT(n x_\mathrm{e} x_\mathrm{s}^2 + n x_\mathrm{s} x_\mathrm{e}^2) \\
&= G_\mathrm{e}^\star + G_\mathrm{s}^\star + RT(n_\mathrm{e}\ln x_\mathrm{e} + n_\mathrm{s}\ln x_\mathrm{s}) + \alpha RT n x_\mathrm{e} x_\mathrm{s}(x_\mathrm{e} + x_\mathrm{s}) \\
\Delta G_\mathrm{mél} &= RT \times (n_\mathrm{e}\ln x_\mathrm{e} + n_\mathrm{s}\ln x_\mathrm{s} + \alpha x_\mathrm{e} x_\mathrm{s}(n_\mathrm{e} + n_\mathrm{s}))
\end{aligned}$$

qui est bien la relation demandée avec :

$$\boxed{k(T) = RT.}$$

- Pour la fonction $g_0 \overset{\text{déf}}{=} \dfrac{\Delta G_\mathrm{mél}}{nRT}$:

$$\Delta G_\mathrm{mél} = nRT \times (x_\mathrm{e}\ln x_\mathrm{e} + x_\mathrm{s}\ln x_\mathrm{s} + \alpha x_\mathrm{e} x_\mathrm{s})$$

$$\boxed{g_0(x_\mathrm{e}) = x_\mathrm{e}\ln x_\mathrm{e} + (1 - x_\mathrm{e})\ln(1 - x_\mathrm{e}) + \alpha x_\mathrm{e}(1 - x_\mathrm{e}).}$$

G, $\Delta G_\mathrm{mél}$ et nRT sont homogènes à une énergie :

$$\boxed{g_0 \text{ est sans dimension.}}$$

g_0 traduit le gain d'enthalpie libre lors du mélange pour un système adimensionné.

Q 45 **Introduction d'un facteur correctif**

- $x_u(T)$ représente une fraction molaire seuil (ou limite) à partir de laquelle le modèle des solutions régulières ne suffit plus à décrire le milieu (phénomène d'excès d'interaction ou saturation).

CC BY NC ND

• Le terme $\dfrac{\beta}{(x_u(T)-x_e)^2}$ représente une contribution purement déstabilisante à l'enthalpie libre. Par conséquent, le coefficient β doit être strictement positif ($\beta > 0$) pour élever l'enthalpie libre et rendre compte de l'apparition de saccharose solide, une démixtion. (Une démixtion est la séparation spontanée d'un mélange homogène (liquide, solide ou gazeux) en plusieurs phases non miscibles de compositions différentes.)

Q 46 Phénomène de démixtion

• Sur la courbe simulée, tant que la fraction molaire en eau reste supérieure à 0,90, le modèle des solutions régulières et le mélange réel coïncident. Le terme en β introduit reste très faible devant g_0.

• Pour une fraction molaire inférieure à 0,90 le terme d'instabilité devient prépondérant : la courbe d'enthalpie libre remonte : le système n'est plus modélisé par une solution ; il se produit donc un autre phénomène : la formation du solide (démixtion).

• La fraction en masse correspondante est telle que :

$$\begin{aligned} x_\mathrm{e} &= \frac{1}{1+\dfrac{w_\mathrm{s}}{1-w_\mathrm{s}}\times\dfrac{M_\mathrm{e}}{M_\mathrm{s}}} \\ \frac{w_\mathrm{s}}{1-w_\mathrm{s}}\times\frac{M_\mathrm{e}}{M_\mathrm{s}} &= \frac{1}{x_\mathrm{e}}-1=\frac{1-x_\mathrm{e}}{x_\mathrm{e}} \\ w_\mathrm{s}x_\mathrm{e}\times\frac{M_\mathrm{e}}{M_\mathrm{s}} &= (1-x_\mathrm{e})(1-w_\mathrm{s}) \\ w_\mathrm{s}\left(x_\mathrm{e}\times\frac{M_\mathrm{e}}{M_\mathrm{s}}+1-x_\mathrm{e}\right) &= 1-x_\mathrm{e} \\ w_\mathrm{s} &= \frac{1-x_\mathrm{e}}{x_\mathrm{e}\times\dfrac{M_\mathrm{e}-M_\mathrm{s}}{M_\mathrm{s}}+1} \end{aligned}$$

Numériquement :

$$w_\mathrm{s} = \frac{1-0{,}90}{0{,}90\times\dfrac{18-342}{342}+1} = 0{,}68$$

• Pour cette composition massique, la température d'ébullition lue sur la première figure est de l'ordre de 105 °C.

Ou alors je n'ai pas bien compris la question et il faut lire sur la courbe expérimentale (points noirs) une fraction massique maximale de 0,85 pour une température d'ébullition de 115 °C.