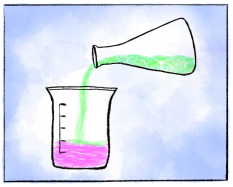


DS – Énoncé

Devoir surveillé de chimie 2



- Ce devoir est constitué de deux problèmes.

1. Impact écologique de la production de sucre à partir de betterave

- environ 55 % des points attribués,
- difficulté : ⋆,
- source : Centrale·Supélec 2026.

2. Description thermodynamique du mélange eau – saccharose

- environ 35 % des points attribués,
- difficulté : ⋆⋆,
- source : Agrégation externe de physique-chimie option physique 2023.

- Environ 10 % des points sont attribués à la qualité de la rédaction, la clarté, la concision, la mise en évidence des résultats, l'aspect visuel.

Chacun des deux problèmes doit être rédigé sur une copie séparée. Les deux copies sont déposées sur deux tas différents à la fin de l'épreuve. **PC*2 : n'oubliez pas votre numéro de candidat en haut à droite de chaque copie.**

Pour information, ce qui est écrit en première page d'un sujet X-ENS-ESPCI :

Même si ce n'est pas explicitement demandé dans chaque question, toutes les réponses doivent être justifiées.

Les calculatrices sont autorisées.

CC BY NC ND

Problème 1

Impact écologique de la production de sucre à partir de betterave

La betterave sucrière a rapidement trouvé sa place dans le secteur industriel français suite au blocus organisé par la Royal Navy lors des batailles napoléoniennes afin de neutraliser le commerce de la canne à sucre. En effet, dès le XVI^e siècle Olivier de Serres étudie cette plante qui contient une proportion notable de saccharose. Bien que le sucre appartienne à la catégorie des produits biosourcés, l'industrie sucrière est un gros consommateur d'eau et d'énergie sans compter les intrants chimiques utilisés pour les cultures. Il existe actuellement de nombreux axes de recherche permettant de réduire l'impact écologique de la production de sucre et ce sujet a pour but d'étudier quelques-unes de ces problématiques.

Certaines questions, peu ou pas guidées, demandent de l'initiative de la part du candidat. Elles sont repérées par un astérisque après leur numéro. Il est alors demandé d'expliciter clairement la démarche, les choix et de les illustrer, le cas échéant, par un schéma. Le barème valorise la prise d'initiative et tient compte du temps nécessaire à la résolution de ces questions.

Données : table de nombre d'onde d'absorption infrarouge

Famille fonctionnelle	Liaison	Nombre d'onde (en cm^{-1})	Type de vibration	Forme
Alcool	O–H (libre)	3 700 – 3 500	Élongation	Intense et fine
Alcool	O–H (liée)	3 500 – 3 200	Élongation	Intense et large
Acide carboxylique	O–H	3 550 – 3 500	Élongation	Intense et très large
Alcane	C–H	2 960 – 2 890	Élongation	Intense
Aldéhyde	C–H	2 700 – 2 850	Élongation	Moyenne
Aldéhyde	C=O	1 740 – 1 720	Élongation	Intense
Cétone	C=O	1 725 – 1 705	Élongation	Intense
Acide carboxylique	C=O	1 800 – 1 740	Élongation	Intense
Ester	C=O	1 750 – 1 730	Élongation	Intense
Alcène	C=C	1 645	Élongation	Moyenne
Alcane	$-CH_2-$	1 470	Déformation	Moyenne
Ester	C–O	1 300 – 1 050	Élongation	Moyenne
Acide carboxylique	C–O	1 190 – 1 075	Élongation	Intense
Alcool	C–O	1 150 – 1 050	Élongation	Variable

Autres données

- Masses molaires et pouvoirs rotatoires spécifiques à la température de 298 K pour la longueur d'onde $\lambda = 589{,}3\,\mathrm{nm}$ (à l'équilibre de la solution aqueuse)

	saccharose	D-glucopyranose	D-fructofuranose
M (en $\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$)	342	180	180
$[\alpha]$ (en $\mathrm{°{\cdot}mLdm^{-1}g^{-1}}$)	+66	+52	−92

- Enthalpie standard de sublimation du saccharose : $\Delta_{\mathrm{sub}}H^\circ_{\mathrm{sacc}} = 309\,\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$.
- Enthalpie standard de vaporisation de l'eau : $\Delta_{\mathrm{vap}}H^\circ_{\mathrm{H_2O}} = 44\,\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$; capacité thermique massique standard de l'eau liquide : $c_p^\circ = 1\,\mathrm{cal{\cdot}K^{-1}{\cdot}g^{-1}}$. Conversion : 1 cal =

4,18 J.

- Énergie de liaison, assimilée à l'enthalpie standard de liaison à la température de 298 K

Liaison AB	O–H	C–H	C–C	O=O	C=O*	C–O
D_{AB}/kJ·mol^{-1}	463	415	349	498	799	351

* : dans CO_2 uniquement.

- Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et entropie molaire standard absolue S°_m à la température de 298 K

Espèce	$CaO(s)$	$CO_2(g)$	$CaCO_3(s)$
$\Delta_f H^\circ$ (en kJ·mol^{-1})	−635,1	−393,5	−1 207,4
S°_m (en J·K^{-1}·mol^{-1})	38,1	213,7	92,9

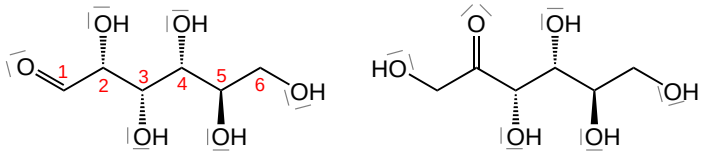
- Solubilité en masse de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ dans l'eau, à la température de 45 °C : $s_m = 1{,}25$ g·L^{-1}.
- Masses molaires : $M(CaO) = 56{,}1$ g·mol^{-1} ; $M(Ca(OH)_2) = 74{,}1$ g·mol^{-1}.

Partie 1 - Étude structurale du saccharose

1 Le saccharose : un disaccharide

Le saccharose est constitué de deux oses élémentaires à six atomes de carbone, appelés hexoses : l'α-D-glucose et le β-D-fructose. La nomenclature α et β fait référence à leur forme cyclique et cet aspect de la stéréochimie des différents oses ne sera pas du tout abordé dans l'ensemble du sujet ; leur forme linéaire est préalablement étudiée.

Q 1 Identifier et nommer les groupes caractéristiques présents dans les formes linéaires des hexoses présentés en figure 1. En déduire les familles fonctionnelles auxquelles elles appartiennent.



D-glucose D-fructose

Figure 1 – Formules topologiques d'oses simples

Q 2
- Déterminer le stéréodescripteur de l'atome de carbone numéroté 3 du D-glucose en justifiant la réponse.
- Nommer le D-glucose en nomenclature officielle (sans tenir compte de sa configuration) de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC).

Bien que la forme linéaire soit celle conventionnellement représentée par les chimistes, les hexoses linéaires se transforment spontanément (réaction intramoléculaire) pour former des structures cycliques, principalement :

- ➤ une forme appelée *pyranose* présentant un cycle de six atomes,
- ➤ et une forme appelée *furanose* présentant un cycle de cinq atomes.

La formule topologique du glucopyranose est présentée figure 2.

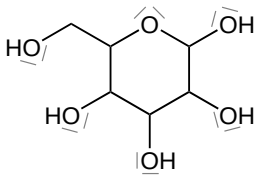


Figure 2 – Formule topologique plane du glucopyranose

Q 3 Après avoir identifié la nouvelle famille fonctionnelle du glucopyranose, écrire le mécanisme réactionnel de la transformation du glucose en glucopyranose, en milieu acide.

Le spectre infrarouge obtenu par une analyse d'un échantillon solide de « D-glucose » (selon ce qui est écrit par le fournisseur sur le flacon) est fourni **figure 3**.

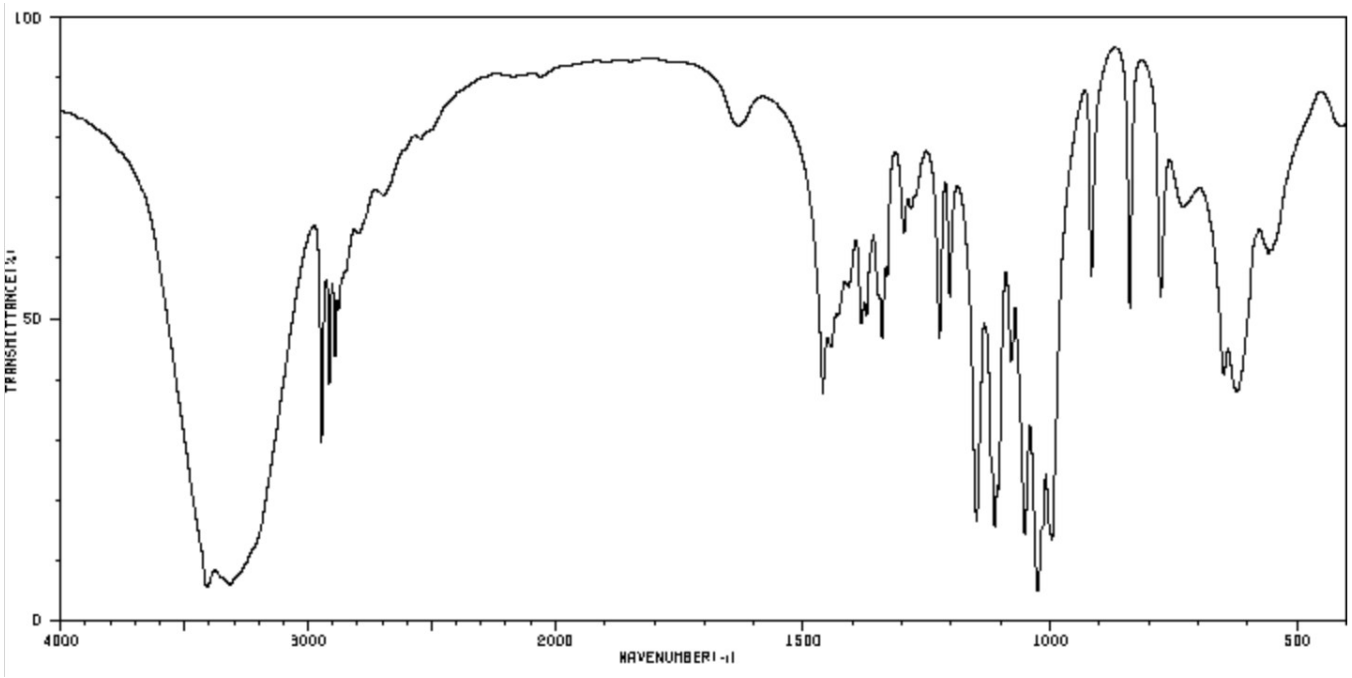
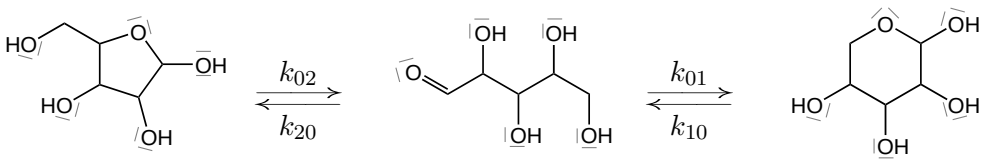


Figure 3 – Spectre IR du « D-glucose » (solide, dispersé sur KBr)

Q 4 Conclure qualitativement sur la proportion de glucose par rapport au glucopyranose dans cet échantillon.

Lors de la réaction de cyclisation d'un hexose, il y a compétition entre la forme pyranose et la forme furanose. L'étude de la cyclisation du D-ribose présentée en **figure 4** permet d'illustrer cette compétition.

Dans cette étude, chaque forme cyclique i est supposée en équilibre avec la forme linéaire. Par souci de simplification, les transformations seront assimilées à des actes élémentaires. La constante de vitesse de l'acte élémentaire est notée k_{0i} dans le sens de la cyclisation et k_{i0} dans le sens de l'ouverture du cycle. En se plaçant dans le cadre de la théorie du complexe activé (théorie d'EYRING), l'enthalpie libre standard d'activation de l'acte élémentaire conduisant à la forme cyclique i est notée $\Delta^{\ddagger}G^{\circ}_{0i}$ et celle en sens opposé est notée $\Delta^{\ddagger}G^{\circ}_{i0}$.



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

Figure 4 – Schématisation des différents équilibres de cyclisation du ribose à partir de sa forme linéaire caractérisés par leurs constantes de vitesse k_{i0} et k_{0i}

Question à ne traiter que par les 5/2 (PC*3) et par tous les PC*2.

Q 5 Montrer que l'expression de la constante de vitesse k_{i0} peut se mettre sous la forme :

$$k_{i0} = k_{0i} \times \exp\left(\frac{\Delta_r G_i^\circ}{RT}\right)$$

où $\Delta_r G_i^\circ$ est l'enthalpie libre standard de la réaction de cyclisation de la forme i à partir de la forme linéaire.

Les grandeurs $\Delta_r H_i^\circ$ et $\Delta_r S_i^\circ$ désignent respectivement l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction de cyclisation de la forme i à partir de la forme linéaire.

Q 6 Montrer que le rapport des constantes de vitesse de cyclisation et d'ouverture du cycle peut s'écrire sous la forme d'un produit de deux termes, l'un indépendant de la température et associé à un terme entropique et l'autre fonction de la température et associé à un terme enthalpique :

$$\frac{k_{0i}}{k_{i0}} = \eta_i \times B_i(T)$$

où η_i est une constante indépendante de la température.

Déterminer l'expression des termes η_i et $B_i(T)$ et préciser l'approximation effectuée.

Lors de l'étude de la cyclisation du ribose, l'hypothèse fondamentale consiste à se placer à l'équilibre thermodynamique entre les différentes formes cycliques et la forme ouverte.

Q 7 Établir l'expression de la fraction molaire pour toute forme cyclique (notées 1 et 2 selon la nomenclature de la **figure 4**) indiquée ci-après :

$$x_i = \frac{\eta_i \times \exp\left(-\dfrac{\Delta_r H_i^\circ}{RT}\right)}{\eta_1 \times \exp\left(-\dfrac{\Delta_r H_1^\circ}{RT}\right) + \eta_2 \times \exp\left(-\dfrac{\Delta_r H_2^\circ}{RT}\right)}.$$

Préciser les hypothèses ou approximations nécessaires à la démonstration.

Les résultats expérimentaux donnant la fraction molaire (notée x) des différentes formes en fonction de la température sont regroupés dans le **tableau 1**.

Température (en K)	x_1 (D-ribopyranose)	x_2 (D-ribofuranose)
283	0,85	0,15
298	0,80	0,20
313	0,75	0,25
323	0,72	0,28
358	0,63	0,37
363	0,59	0,41

Tableau 1 – Fractions molaires du ribopyranose et du ribofuranose en fonction de la température

Q 8 Déterminer les valeurs numériques de :

- $\Delta_r H^\circ_{1\to 2} \overset{\text{déf}}{=} \Delta_r H^\circ_2 - \Delta_r H^\circ_1$;
- $\Delta_r S^\circ_{1\to 2} \overset{\text{déf}}{=} \Delta_r S^\circ_2 - \Delta_r S^\circ_1$.

Q 9 En déduire l'expression et la valeur de la température T_{inv} (appelée température d'inversion) pour laquelle les deux formes cycliques seront en proportions égales.
Commenter le résultat.

Q 10 En transposant les résultats de l'étude de la cyclisation du ribose, préciser sous quelle forme le D-glucose se cyclise préférentiellement à la température de 298 K.

Une représentation du saccharose est fournie sur la **figure 5**. Comme indiqué en préambule, il s'agit d'un disaccharide issu de la combinaison d'une molécule de D-glucopyranose et d'une molécule de D-fructofuranose.

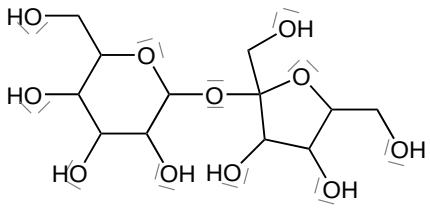


Figure 5 – Formule topologique plane du saccharose

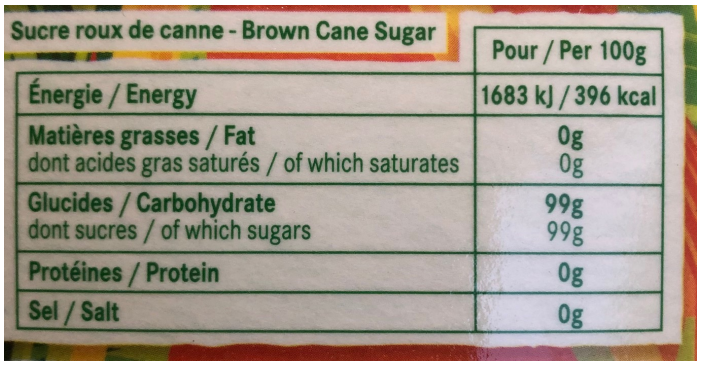
Q 11 Déterminer la formule topologique plane du fructofuranose.

Q 12 Après avoir fait l'analyse des familles fonctionnelles du glucopyranose, du fructofuranose et du saccharose, proposer la formule topologique plane d'au moins une autre espèce chimique qui aurait pu se former lors de la formation de saccharose à partir de glucopyranose et de fructofuranose.

La combustion du saccharose est un modèle acceptable pour rendre compte de la métabolisation des sucres ingérés par les animaux. Par définition, la combustion d'une espèce chimique contenant les éléments carbone, hydrogène et oxygène est modélisée par la réaction où cette espèce chimique (avec le nombre stœchiométrique algébrique -1) réagit avec le dioxygène gazeux pour former du dioxyde de carbone gazeux et de l'eau liquide.

Q 13
- Écrire l'équation de la combustion du saccharose solide de formule moléculaire $\mathsf{C_{12}H_{22}O_{11}(s)}$.
- Expliquer brièvement pourquoi cette réaction est un modèle acceptable de la métabolisation des sucres.

Q 14
- Déterminer une expression de l'enthalpie standard de combustion $\Delta_c H^\circ$ du saccharose solide. Calculer sa valeur.
- Commenter le résultat en lien avec la photo de la **figure 6**.



Sucre roux de canne - Brown Cane Sugar	Pour / Per 100g
Énergie / Energy	1683 kJ / 396 kcal
Matières grasses / Fat dont acides gras saturés / of which saturates	0g 0g
Glucides / Carbohydrate dont sucres / of which sugars	99g 99g
Protéines / Protein	0g
Sel / Salt	0g

Figure 6 – Photographie d'une étiquette réglementaire d'un paquet de sucre de canne

Q 15 Estimer quelle élévation de température serait observée chez une personne après métabolisation d'un échantillon de saccharose de masse $m = 50\,\text{g}$ contenu dans une part de flan à la vanille.

Plusieurs études ont été réalisées afin de synthétiser le saccharose au laboratoire afin de l'adapter à l'échelle industrielle mais les rendements restent modestes et l'impact environnemental lourd (notamment à cause de l'emploi de sels métalliques). Les enzymes qui catalysent la réaction au sein des organismes vivants avec d'excellents excès énantiomériques demeurent sans équivalent. En conséquence, l'extraction du saccharose de plantes dites sucrières telles que la canne à sucre ou la betterave reste la meilleure alternative.

2 Hydrolyse du saccharose : le sucre inverti

Une fois extrait de la plante, il est nécessaire d'éviter l'hydrolyse du saccharose lors du processus d'extraction. En effet, bien que relativement lente à température ambiante, la réaction d'hydrolyse est quantitative ce qui implique la maîtrise des conditions opératoires d'extraction dans le réacteur au risque d'entraîner une chute du rendement. L'hydrolyse du saccharose (noté S) aboutit à un mélange équimolaire de D-glucose (noté G) et de D-fructose (noté F), transformation modélisée par la réaction d'équation :

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

Protocole de suivi de l'hydrolyse du saccharose

Deux solutions ont été préparées dans une fiole jaugée de volume nominal $V = 100\,\text{mL}$ à la température de $298\,\text{K}$.

- Solution A : $m_0 = 30\,\text{g}$ de saccharose dans une solution d'acide chlorhydrique à la concentration $c_A = 0{,}92\,\text{mol·L}^{-1}$.
- Solution B : $m_0 = 30\,\text{g}$ de saccharose dans une solution d'acide chlorhydrique à la concentration $c_B = 0{,}53\,\text{mol·L}^{-1}$.

Le pouvoir rotatoire α (exprimé en °) de chaque solution A et B est mesuré au cours du temps et les résultats sont consignés dans les tableaux suivants :

t (min)	15	30	45	82	115	177	222	330
A	10	8,5	6,5	3,5	2,0	0,0	−1,0	−2,5
B	11	10	9,0	7,0	5,0	3,0	1,5	0,0

Longueur de la cuve utilisée : $\ell = 0{,}615\,\text{dm}$.

Q 16 Établir l'expression et calculer la valeur du pouvoir rotatoire α_0 de la solution initiale ainsi que la valeur du pouvoir rotatoire α_∞ au bout d'une durée infinie, dans l'hypothèse d'une transformation totale.

Q 17 Déterminer l'expression du pouvoir rotatoire de la solution à une date t quelconque en fonction de la quantité initiale n_0 de saccharose, de la quantité n_G de glucopyranose formé à la date t, des pouvoirs rotatoires spécifiques du saccharose, du D-glucose et du D-fructose ainsi que des différentes masses molaires.

Q 18 ⋆ Exploiter les résultats de la première expérience afin de montrer qu'elle est compatible avec une loi de vitesse de l'hydrolyse du saccharose présentant un ordre 1 par rapport au saccharose et sans prendre en compte la transformation en sens opposé.

Q 19 Exploiter les résultats des deux expériences afin de déterminer l'ordre associé à H^+ à la température de 298 K ainsi que la valeur de la constante de vitesse de la réaction.

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

Le sucre de betterave s'obtient au terme d'un travail d'extraction qui permet d'isoler le saccharose en éliminant, étape par étape, les autres composants de la betterave. Lors de ces diverses opérations, le sucre est successivement extrait, purifié, concentré et cristallisé sans aucune altération ni transformation chimique.

Schéma de contextualisation.

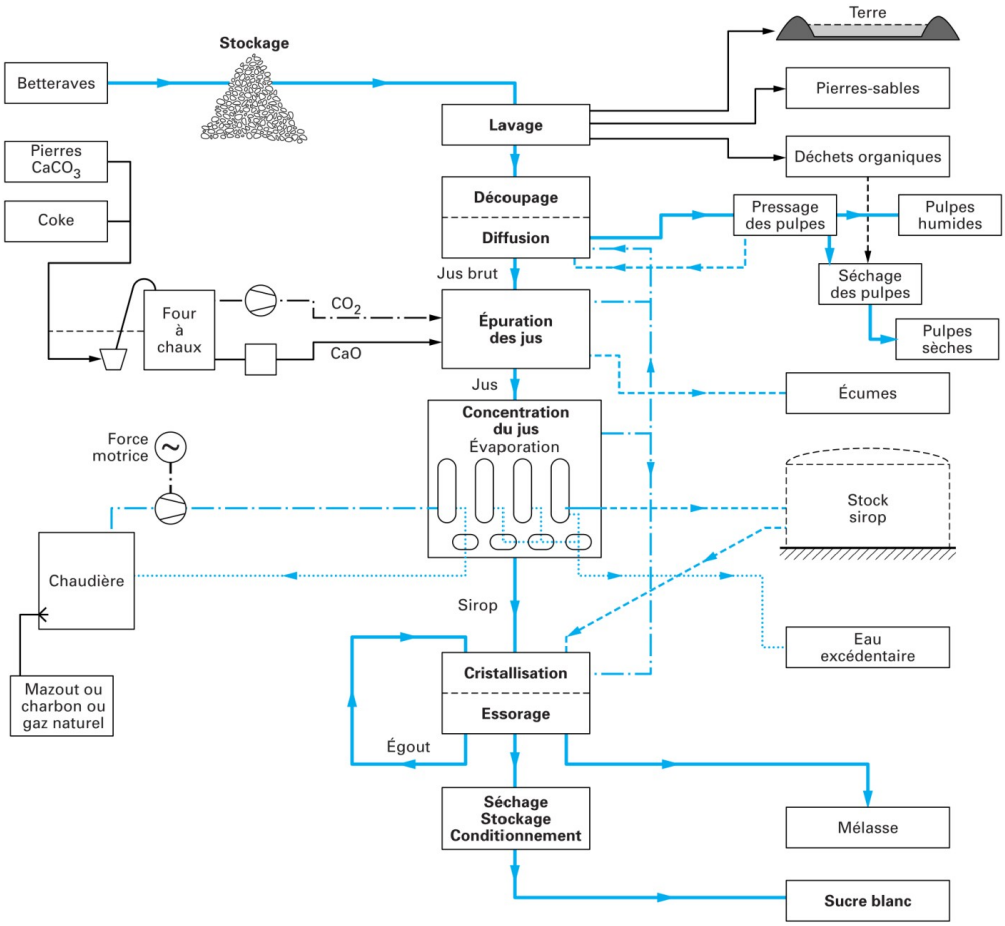


Figure 7 – Schéma de procédé pour l'extraction de sucre de betterave

3 Étape d'extraction par diffusion

Lors de l'arrivée sur le site de raffinage, les betteraves sont lavées et découpées en cossettes. Le but de l'étape d'extraction est de récupérer le saccharose contenu dans les cellules de betterave tout en limitant le transfert d'impuretés (c'est-à-dire d'autres constituants de la cellule) dans le jus extrait.

Pour ce faire, les cossettes sont plongées dans de l'eau chaude (à environ 343 K) afin de dénaturer thermiquement la membrane de la paroi cellulaire et de favoriser ainsi le passage du saccharose contenu dans la cellule (environ 16 % en masse du liquide intracellulaire) vers le jus d'extraction.

Afin de compléter le modèle précédent le phénomène d'osmose est pris en considération. Les notations suivantes sont utilisées :

- potentiel chimique standard de l'eau liquide : $\mu^\circ_{H_2O}$;
- volume molaire de l'eau liquide : $V^\star_{m,H_2O}$;
- fraction molaire de l'eau dans le liquide intracellulaire : x_{H_2O}.

Q 20 Décrire simplement le phénomène d'osmose et définir la pression osmotique.

La loi de VAN'T HOFF donnant la pression osmotique, notée Π, en fonction de la concentration en quantité c de saccharose dans la cellule a pour expression :

$$\Pi = cRT$$

où R est la constante des gaz parfaits et T la température.

Q 21 Démontrer cette relation en précisant avec soin les hypothèses qui sont faites.

Expérimentalement il a été observé que la pression osmotique pour un jus de betterave à sucre est de l'ordre de 34 bar.

Q 22 Calculer la valeur de la pression osmotique obtenue dans les conditions expérimentales décrites dans le diffuseur à l'aide de la loi de VAN'T HOFF établie précédemment (on supposera que la masse volumique de la solution intracellulaire est identique à celle de l'eau pure) et discuter la validité des différentes approximations effectuées.

Q 23 Expliquer quel est le problème majeur engendré par ce phénomène d'osmose dans le cas de ce procédé industriel.

4 Étape de purification : chaulage et carbonatation

Comme indiqué sur le schéma général de procédé d'extraction (**figure 7**), il est nécessaire d'apporter de l'oxyde de calcium appelé communément chaux vive (CaO) et du dioxyde de carbone lors de l'étape de purification du jus extrait. La chaux et le dioxyde de carbone permettent d'éliminer un grand nombre d'impuretés (matières organiques azotées dissoutes et colloïdales) par précipitation. Ces deux espèces chimiques sont synthétisés directement sur le site dans un four à chaux à partir de carbonate de calcium ($\mathsf{CaCO_3}$) chauffé à haute température. L'oxyde de calcium et le carbonate de calcium sont deux solides totalement non-miscibles.

Q 24
- Écrire l'équation de la réaction modélisant la décomposition du carbonate de calcium solide en oxyde de calcium solide et dioxyde de carbone gazeux.
- Déterminer la variance des états d'équilibre d'un système contenant uniquement ces trois espèces chimiques. Discuter du résultat.

Q 25 Dans l'hypothèse où le système contient les trois espèces chimiques, calculer la pression partielle en dioxyde de carbone à l'équilibre notée $p_{\mathsf{CO_2},\text{éq}}$ à la température $T = 1\,000\,\text{K}$ en appliquant les approximations nécessaires.

Q 26 Discuter du choix de la température pour que le rendement soit optimal.

Le système étudié est constitué d'un réacteur indéformable de volume $V = 150\,\text{L}$ constant initialement vide d'air et dans lequel est introduit du carbonate de calcium en quantité de matière $n_0 = 1{,}00\,\text{mol}$. La courbe donnant l'évolution de la pression dans le réacteur sur l'intervalle de température $[800\,\text{K}; 1\,200\,\text{K}]$ est fournie **figure 8**.

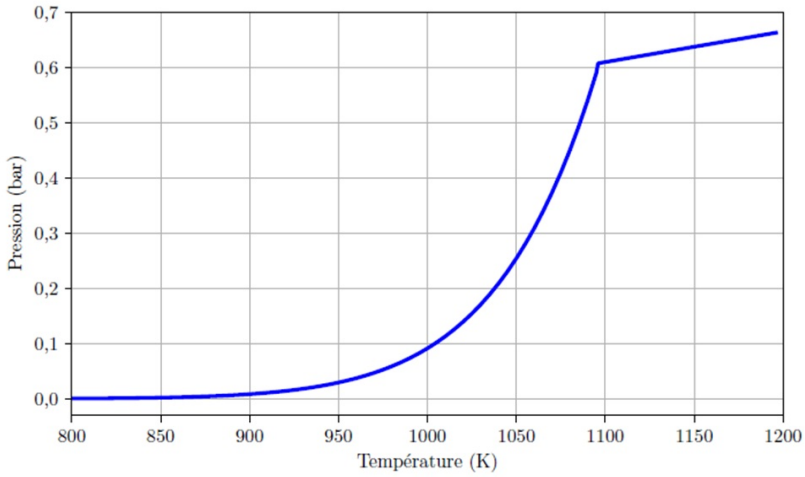


Figure 8 – Évolution de la pression dans le réacteur en fonction de la température

Q 27 Préciser la nature des constituants en présence pour les deux parties de la courbe et interpréter l'allure de la courbe.

Q 28 Compléter le script Python suivant permettant de déterminer l'abscisse du point délimitant les deux parties de la courbe précédente.

```python
import scipy.optimize as op
from math import exp
#============ Définition de la fonction donnant la pression pour T < Tchgt
def f(T) :
    return #============ Ligne à compléter
#============ Définition de la fonction donnant la pression pour T > Tchgt
def g(T) :
    return #============ Ligne à compléter

#============ Détermination de Tchgt
# La fonction bisect permet de déterminer la valeur de la racine d'une fonction.
# La fonction op.bisect (f ,0 ,1) permet ainsi d'obtenir la valeur de x telle que
# f(x)= 0 dans l'intervalle [0;1].
def h(T) :
    return #============ Ligne à compléter
print(op.bisect(h,800,1200))
```

Outre l'aspect thermodynamique de la production d'oxyde de calcium il convient également d'étudier son aspect cinétique. Deux études ont été menées :

- la première à pression constante afin d'en déduire l'influence de la température sur la vitesse de décomposition du carbonate de calcium (**figure 9**) ;
- la deuxième à température constante afin d'en déduire l'influence de la pression sur la vitesse de décomposition du carbonate de calcium (**figure 10**).

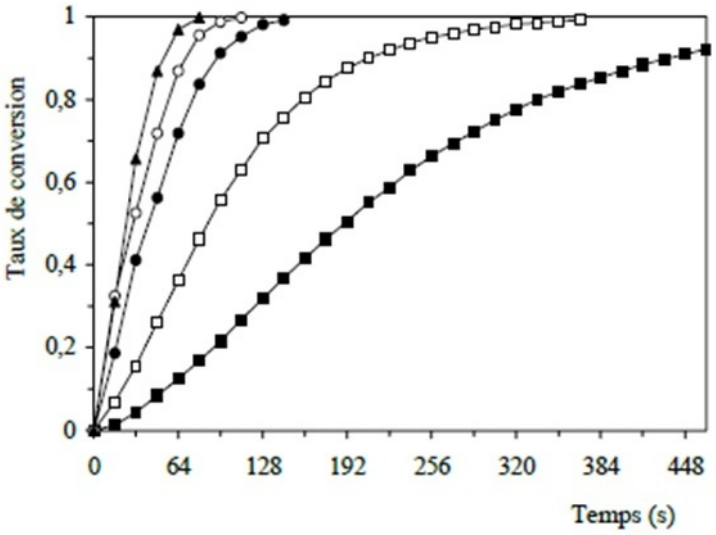


Figure 9 – Influence de la température sur le taux de conversion du carbonate de calcium avec la pression partielle $p_{CO_2} = 16{,}71\,\text{kPa}$ pour les températures $T = 820\,°\text{C}$ (■), $T = 850\,°\text{C}$(□), $T = 860\,°\text{C}$(●), $T = 890\,°\text{C}$(○) et $T = 900\,°\text{C}$(▲)

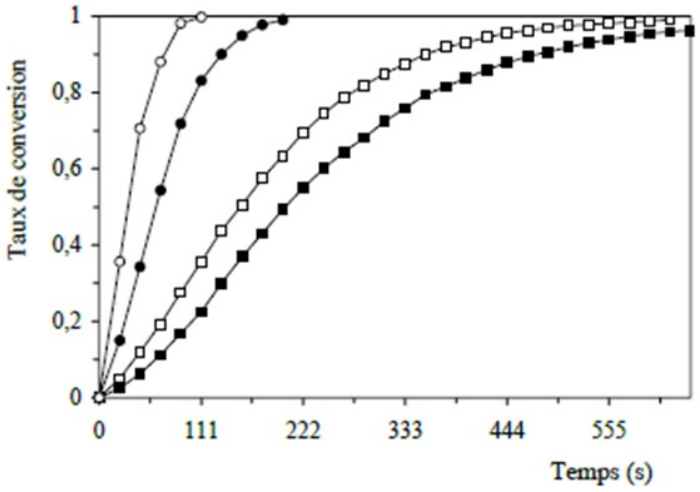


Figure 10 – Influence de la pression partielle en dioxyde de carbone sur le taux de conversion du carbonate de calcium à la température $T = 890\,°\text{C}$ avec la pression partielle $p_{CO_2} = 16{,}71\,\text{kPa}$(○), $p_{CO_2} = 27{,}35\,\text{kPa}$(●), $p_{CO_2} = 36{,}47\,\text{kPa}$(□) et $p_{CO_2} = 46{,}59\,\text{kPa}$(■)

Q 29 Exploiter ces résultats et proposer les conditions opératoires optimales pour mener à bien la décomposition du carbonate de calcium.

L'oxyde de calcium synthétisé est alors mis en contact du jus d'extraction pour former un lait de chaux. Lors de cette étape il y a hydratation complète de l'oxyde de calcium en hydroxyde de calcium transformation modélisée par la réaction d'équation :

$$\text{CaO(s)} + \text{H}_2\text{O}(\ell) \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2\text{(s)}.$$

Cette étape de chaulage est progressive afin d'atteindre le pH optimal de précipitation de l'ensemble des impuretés (pH $\approx$ 12,5). Le milieu est porté à la température de 45 °C pour une masse de chaux vive CaO(s) apportée $m = 2{,}5\,\text{kg}$ par m^{-3} de solution.

Q 30 Vérifier que les conditions de chaulage permettent d'obtenir le pH souhaité.

CC BY NC ND

Problème 2

Description thermodynamique du mélange eau – saccharose

Les procédés de fabrication de nombreuses sucreries nécessitent le chauffage de mélanges eau–saccharose, communément appelé sirop.

Deux phénomènes sont étudiés :

- l'élévation de la température d'ébullition lors de l'augmentation de la proportion de saccharose dans le sirop
- la solubilité du saccharose dans l'eau.

La figure 11 représente la température d'ébullition du sirop en fonction de la fraction en masse de saccharose

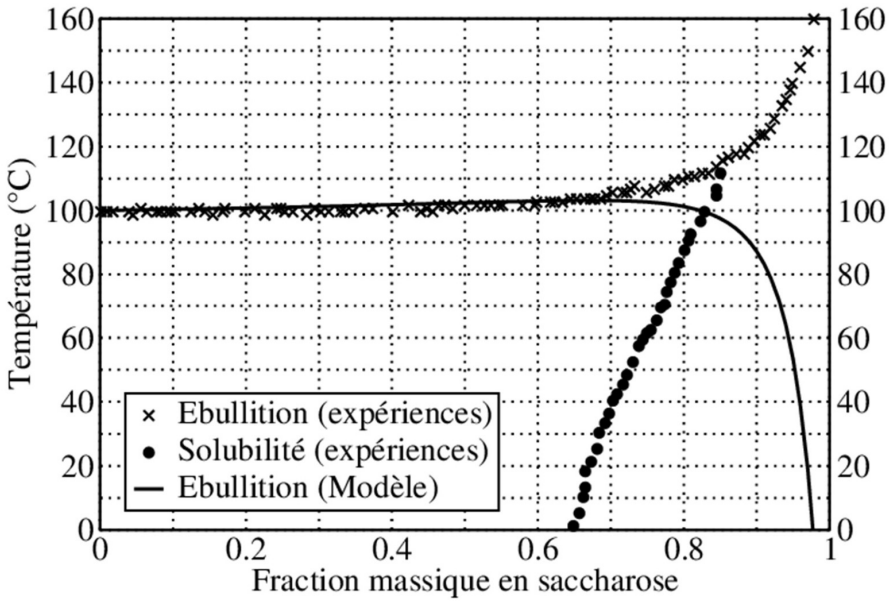


Figure 11 – Mélange eau – saccharose : température d'ébullition du mélange (× : mesures expérimentales, et trait plein : modèle développé dans le sujet). Fraction en masse maximale de saccharose dissous dans l'eau (• : mesures expérimentales)

1 Préambule

Le système est composé de deux phases, une liquide et une vapeur, mais seule l'eau est en phase vapeur compte tenu de la différence de volatilité des deux espèces. La phase vapeur est modélisée par un gaz parfait exempt d'air, à la pression p.

Les grandeurs qui font référence à l'eau sont notées avec l'indice « $_{\text{e}}$ » et celles faisant référence au saccharose avec l'indice « $_{\text{s}}$ » (par exemple, x_{s} représente la fraction en quantité de saccharose dans le sirop liquide).

Lorsqu'une grandeur est mesurée pour une espèce chimique pure, elle est notée avec l'exposant * ; lorsqu'une grandeur est mesurée pour une espèce chimique dans son état standard, elle est notée avec l'exposant $^\circ$.

Le potentiel chimique de l'espèce i dans la phase ϕ se met sous la forme :

$$\mu_{i,\phi} = \mu_{i,\phi}^{\text{réf}} + RT \times \ln a_{i,\phi}$$

où $a_{i,\phi}$ désigne l'activité de l'espèce i dans la phase ϕ. Dans le cas d'un système

idéal, l'activité est notée $a_{i,\phi,\text{id}}$ et dans le cas d'un système non idéal, le coefficient d'activité de l'espèce i dans la phase ϕ désigne la grandeur $\gamma_{i,\phi}$ telle que :

$$a_{i,\phi} = \gamma_{i,\phi} \times a_{i,\phi,\text{id}}.$$

Le sirop est considéré comme un liquide non idéal.

Données

- Masse molaire du saccharose $M_\text{s} = 342\,\text{g·mol}^{-1}$.

Q 31 • Écrire l'expression du potentiel chimique $\mu_{\text{e},\ell}$ de l'eau dans le sirop liquide en faisant intervenir son activité.
• Écrire l'expression du potentiel chimique $\mu_{\text{e,g}}$ de l'eau dans la phase gazeuse en fonction de la pression p du gaz.

Q 32 Rappeler ce qu'est la pression de vapeur saturante p_sat d'une espèce chimique à la température T.

Q 33 Déterminer l'expression du potentiel chimique de l'eau liquide pure, en équilibre avec de l'eau en phase gazeuse, en fonction notamment de la pression de vapeur saturante $p^\star_{\text{sat,e}}$ de l'eau à la température de travail.

Q 34 En analysant un état d'équilibre du sirop, à la température T pour une pression partielle en eau p_e dans la phase gazeuse, montrer la relation :

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

Q 35 En déduire l'expression de l'activité de l'eau dans le mélange liquide en fonction de la pression partielle de l'eau dans la phase gazeuse et la pression de vapeur saturante de l'eau dans les mêmes conditions.

2 Étude de l'élévation de la température

Le but principal de cette partie est d'obtenir « l'élévation de la température » de vaporisation du système eau–saccharose en fonction de la teneur en saccharose, c'est-à-dire la différence entre la température d'ébullition du mélange et la température d'ébullition de l'eau pure.

Q 36 Rappeler l'expression de l'activité de l'eau liquide dans le sirop dans le cadre du modèle du mélange idéal.

Le mélange liquide eau–saccharose n'est en fait pas idéal. Le modèle utilisé est dit des « solutions strictement régulières ». Dans ce modèle, l'activité de l'eau y prend la forme suivante :

$$a_{\text{e},\ell} = \gamma_\text{e} \times x_\text{e} = \exp\left(\alpha \times (1 - x_\text{e})^2\right) \times x_\text{e}.$$

où α est une constante.

Q 37 Montrer que cette expression du coefficient d'activité est compatible avec le cas d'un mélange d'espèces A et B qui tend vers l'idéalité.

CC BY NC ND

Le coefficient α est un paramètre d'interaction qui est proportionnel à la différence de l'énergie d'interaction entre deux espèces différentes A et B et la moyenne des énergies d'interactions entre espèces identiques :

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

Avec ω un paramètre dont l'influence n'est pas étudiée ici.

Q 38 Montrer que ce modèle est compatible avec la limite du modèle de mélange idéal.

Dans les conditions étudiées dans cette partie, des mesures ont permis d'évaluer la valeur $\alpha = -5{,}675$.

Q 39
- Dans le cas du sirop, rappeler l'expression de la quatrième identité thermodynamique ainsi que l'identité d'EULER pour la fonction extensive enthalpie libre G.
- Montrer que pour un mélange évoluant en conditions isotherme et isobare, alors :

$$x_\mathrm{e} \cdot \mathrm{d}\mu_{\mathrm{e},\ell} + x_\mathrm{s} \cdot \mathrm{d}\mu_{\mathrm{s},\ell} = 0.$$

(Relation de GIBBS-DUHEM.)

Q 40 En admettant que le coefficient d'activité du saccharose dans le mélange s'exprime de façon symétrique à celui de l'eau : $\gamma_\mathrm{s} = \exp\left(\alpha_\mathrm{s} \times (1 - x_\mathrm{s})^2\right)$, montrer que $\alpha_\mathrm{s} = \alpha$.

La pression partielle de l'eau en phase vapeur (en équilibre avec l'eau pure ou avec le mélange) suit l'équation d'ANTOINE (A, B et C sont des paramètres, T la température) :

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

avec $A = 11{,}70$; $B = 3\,830\,\mathrm{K}$ et $C = -46\,\mathrm{K}$.

Q 41 Montrer la relation :

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

où T_0 est une température dont la signification sera précisée.

Q 42
- Exprimer l'élévation de la température d'ébullition $(T - T_0)$ en fonctions des différents paramètres. Dans l'hypothèse où $|T - T_0| \ll T_0$, l'approximation $(T + C)(T_0 + C) \approx (T_0 + C)^2$ est utilisée.
- Calculer la valeur de cette élévation de température à la pression standard pour des fractions en masse de saccharose $w_\mathrm{s} = 0{,}05$; $w_\mathrm{s} = 0{,}30$; $w_\mathrm{s} = 0{,}50$ et $w_\mathrm{s} = 0{,}80$. Pour cela, il est possible d'utiliser la relation entre la fraction en masse de saccharose et la fraction en quantité d'eau :

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

Q 43 Commenter qualitativement le modèle à l'aide des résultats numériques obtenus et de la figure 11.

3 Étude de la solubilité du saccharose dans l'eau

• Pour une grandeur extensive $Z(x_e)$ du mélange eau–saccharose, dont le paramètre est la fraction molaire en eau, est définie la grandeur de mélange associée par :

$$\Delta Z_{\text{mél}} = Z(x_e) - Z_e^\star - Z_s^\star$$

où $Z_e^\star$ et $Z_s^\star$ sont les valeurs des sous-systèmes « eau » et « saccharose » purs avant le mélange.

Q 44 • À l'aide de la relation d'EULER, démontrer la relation :

$$\Delta G_{\text{mél}} = k(T) \times (n_e \times \ln x_e + n_s \times \ln x_s + \alpha \times x_e \times x_s \times (n_s + n_e))$$

où $k(T) > 0$ est une constante fonction simple de la température à déterminer.

• En déduire l'expression de la fonction $g_0(x_e)$ définie par $g_0 \overset{\text{déf}}{=} \dfrac{\Delta G_{\text{mél}}}{nRT}$ en fonction du seul paramètre variable x_e et avec $(n = n_e + n_s)$, la quantité de matière totale du système.

Préciser l'unité (ou la dimension) de g_0 et sa signification physique.

Le modèle obtenu ne permet pas de décrire le comportement de la solution à forte teneur en saccharose. Pour cela, est introduit un terme supplémentaire, purement déstabilisant :

$$g = g_0 + \frac{\beta}{(x_u(T) - x_e)^2}.$$

Q 45 Interpréter le sens du paramètre $x_u(T)$ et préciser, en le justifiant, le signe de β.

La figure 12 est un tracé de la fonction g réalisée grâce au module Pyplot de Python.

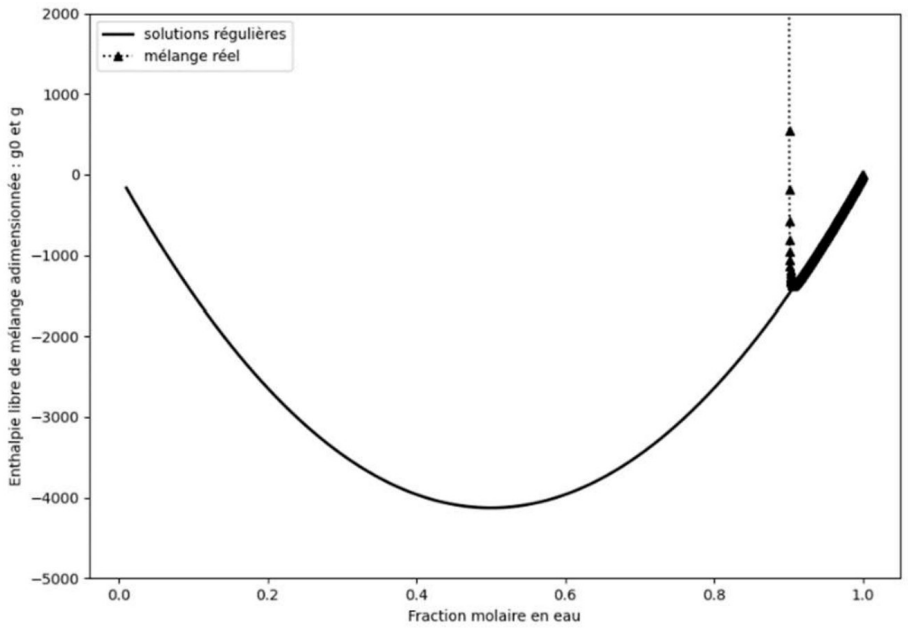


Figure 12 – Modélisation de l'enthalpie libre de mélange adimensionnée pour le mélange liquide eau–saccharose, pour une température inférieure à la température d'ébullition. Trait plein : modèle de la solution régulière, trait pointillé avec ▲ : mélange réel

Q 46 • Justifier, à l'aide de la **figure 12**, que le système se sépare en deux phases (phénomène de démixtion) entre le sirop et du saccharose solide.

• Estimer la composition massique maximale du sirop en saccharose et en déduire, à l'aide de la **figure 11**, la température à laquelle ce maximum est atteint.

CC BY NC ND