

Partie 1 - Étude cinétique de l'hydrolyse du saccharose

1. **Solution tampon** : Une solution est appelée solution tampon lorsque son pH varie peu par ajout modéré d'une base d'un acide ou dilution modérée.

Préparation d'une solution tampon à partir **d'une base faible et d'un acide fort** :

On va ajouter la base faible CH_3COONa à l'acide fort HCl de manière à se placer à un pH proche du pKa. On réalise un tableau d'avancement en moles (en raisonnant sur 1L de solution) :

moles	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
EI	$n_{\text{ajoutée}}$		0,2			excès
A t	$n_{\text{ajoutée}} - \xi$		$0,2 - \xi$		ξ	excès
EF	$\approx n_{\text{ajoutée}} - 0,2$		10^{-5}		$\approx 0,2$	excès

L'état final est donné par le pH :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V = 10^{-\text{pH}} \times 1 = 10^{-5} = 0,2 - \xi \text{ (mol)}$$

On en déduit : $\xi = 0,2 - 10^{-5} \approx 0,2 \text{ mol}$. De plus : $n_{\text{CH}_3\text{COOH}} + n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = n_{\text{ajoutée}}$

D'après la loi d'action des masses :

$$K_A = 10^{-4,75} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]c^0} = \frac{(n_{\text{ajoutée}} - 0,2) \cdot 10^{-5}}{0,2}$$

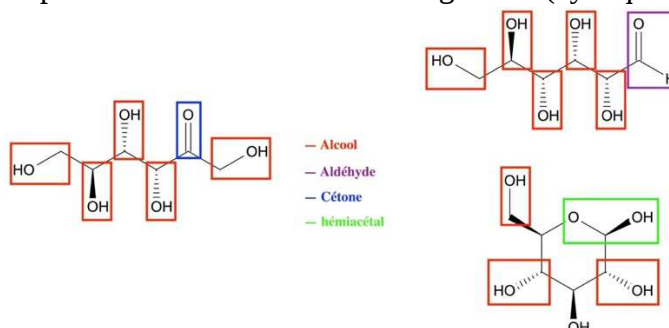
soit : $n_{\text{ajoutée}} = 5,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$.

La masse de base ajoutée est donc (ne pas oublier les ions sodium, stœchiométrie 1 pour 1) :

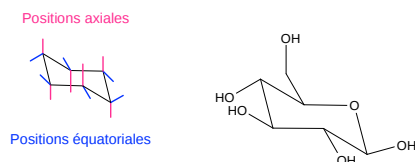
$$m_{\text{ajoutée}} = n_{\text{ajoutée}} \times M(\text{CH}_3\text{COONa}) = 5,2 \cdot 10^{-1} \times 82,034 = 43 \text{ g}$$

Précautions : gants – lunettes, éventuellement sous la hotte.

2. Les fonctions présentes dans le fructose et le glucose (cyclique et linéaire) :



3. La forme cyclique est une chaise très proche de celle observée pour le cyclohexane. La position équatoriale du substituant le plus encombrant est la plus favorable.



4. Définition de la vitesse, lien avec l'avancement volumique et lien avec la vitesse de disparition du saccharose

$$v_1 = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{d\xi_V}{dt} = -\frac{d[S]}{dt} = v_{\text{disp}}$$

5. Loi de vitesse :

$$v = k \cdot [S]^\alpha = k \cdot [S]$$

$$-\frac{d[S]}{dt} = k \times [S] \Leftrightarrow \frac{d[S]}{dt} + k \times [S] = 0$$

La solution à cette équation différentielle est une exponentielle :

$$[S] = [S]_0 \times \exp(-k \times t)$$

6. Les deux méthodes sont équivalentes ici.

$$k = -\frac{1}{t} \times \ln \frac{[S]}{[S]_0} = \text{constant}$$

La constante est homogène à l'inverse d'un temps

Temps (min)	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
[S] (mmol·L ⁻¹)	10,0	8,63	7,40	6,38	5,49	4,74	4,07	3,51	3,01	2,59	2,23
k (×10 ³) (min ⁻¹)	/	1,47	1,51	1,50	1,50	1,49	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50

On obtient :

$$\langle k \rangle = 2,50 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} = 1,50 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 9,00 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1} = 2,16 \text{ jour}^{-1}$$

7. Le temps de demi-réaction correspond au temps au bout duquel la concentration en saccharose a été divisée par deux

$$t_{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{k} \times \ln \frac{\frac{[S]_0}{2}}{[S]_0} = \frac{\ln 2}{k} = 27726 \text{ s} \approx 462 \text{ min} = 7 \text{ h } 42 \text{ min}$$

Le temps au bout duquel la concentration a été divisée 10 fois par 2 (1024 = 2¹⁰) : comme le temps de demi-réaction ne dépend pas de la concentration initiale :

$$t_{\frac{1}{1024}} = 10 \times t_{\frac{1}{2}} = 277260 \text{ s} \approx 4622 \text{ min} \approx 77 \text{ h} \approx 3 \text{ jours } 5 \text{ h}$$

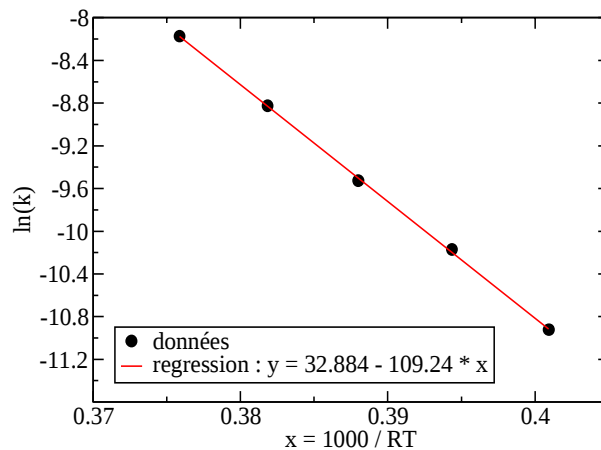
8. La loi d'Arrhenius :

$$k = Z \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

On admet que l'énergie d'activation et Z sont indépendants de la température sur la gamme de température considérée.

Calcul de l'énergie d'activation :

$$\ln k = \ln Z - \frac{E_a}{RT}$$



$$E_a = 109,24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On peut alors estimer la température à laquelle a été réalisée l'expérience précédemment étudiée : pour toute valeur de T_1 :

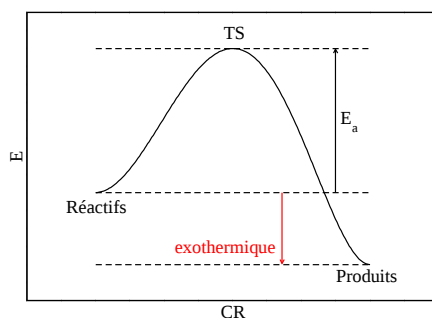
$$f(T_R) = \frac{k(T_R)}{k(T_1)} = \frac{\exp\left(-\frac{E_a}{RT_R}\right)}{\exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)} = \exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_R} - \frac{1}{T_1}\right)\right] \Rightarrow T_R = \frac{T_1}{1 - \frac{RT_1}{E_a} \ln f(T_R)}$$

T (K)	300	305	310	315	320
$k \times 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$1,805 \pm 0,005$	$3,83 \pm 0,01$	$7,29 \pm 0,03$	$14,7 \pm 0,1$	$28,2 \pm 0,2$
T_R (K)	302,22	302,04	302,45	302,31	302,36

Soit une valeur moyenne de :

$$T_R = 302,3 \text{ K}$$

9. Profil énergétique plausible :

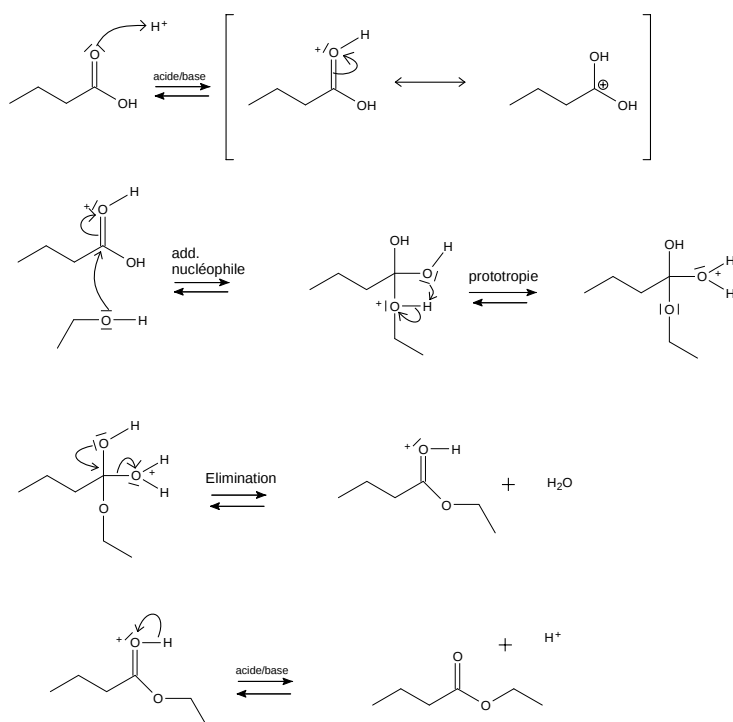


10. La loi d'Arrhenius est adaptée à des mécanismes moléculaires simples. Si le bilan est décrit par un mécanisme complexe en plusieurs étapes, *a priori*, on ne peut pas utiliser cette loi. Or il apparaît qu'elle est valable d'après les résultats obtenus. On en déduit que, selon toute vraisemblance, la cinétique est contrôlée par une étape cinétiquement déterminante et que l'énergie d'activation obtenue correspond à l'énergie d'activation de cette étape.

Partie 2 - Synthèse de certains constituants de l'arôme de fraise

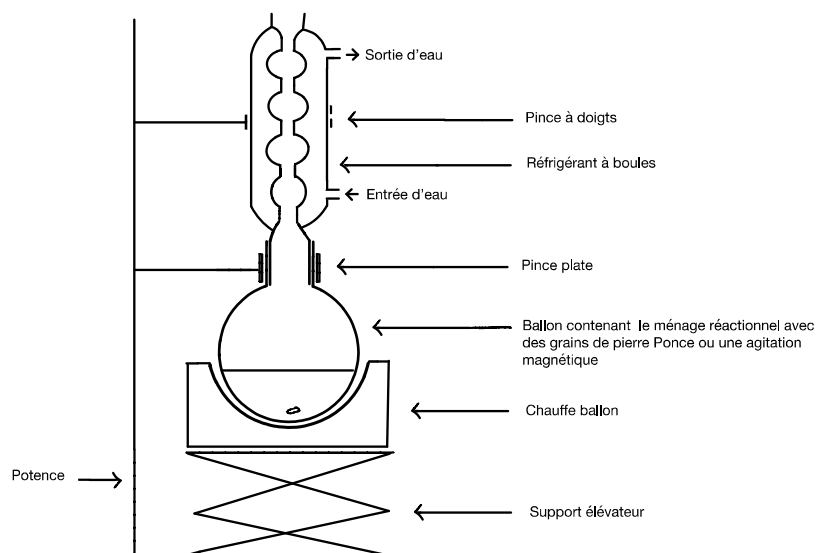
11. Une molécule est chirale si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir plan. Les diastéréoisomères sont des stéréoisomères de configuration qui ne sont pas image l'un de l'autre dans un miroir plan.

12. Il s'agit d'une estérification de Fischer :



13. Le catalyseur doit être un acide capable d'activer un groupe carboxyle, donc forcément un acide plus fort qu'un acide carboxylique et sec. On peut proposer par exemple l'APTS sec (acide para toluène sulfonique) ou l'acide sulfurique sec.

14. Montage à reflux

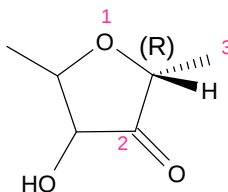


Caractérisation possible : CCM / IR / RMN.

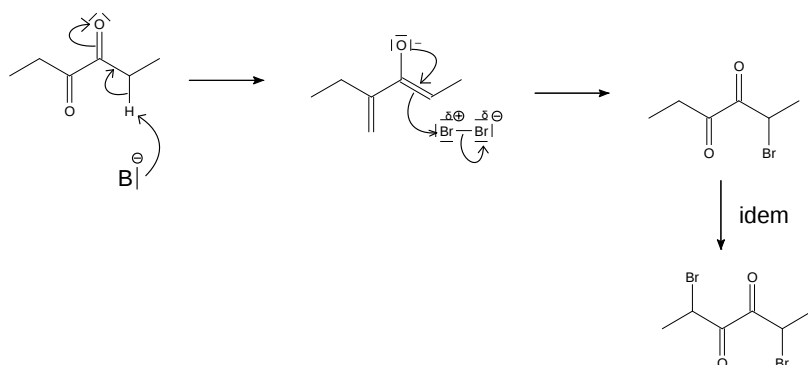
15. L'estérification étant une réaction en phase condensée et athermique, eu égard au principe de modération, l'effet de la pression et de la température seront sans effet sur le rendement. On peut cependant :

- ajouter significativement un des réactifs car l'équilibre sera alors déplacé vers les produits (par exemple l'acide) ;
- extraire un produit au cours de la réaction (l'eau) à l'aide d'un montage de Dean Stark par exemple.

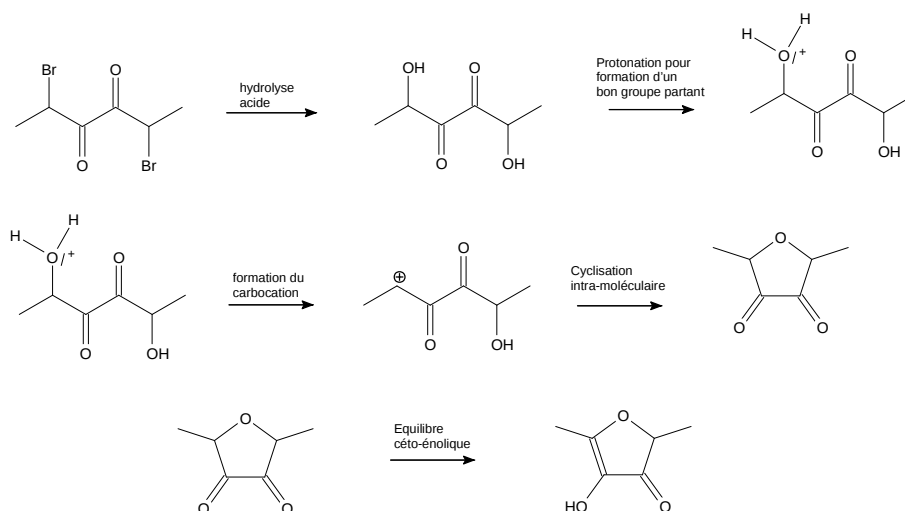
16. Règles CIP + classement :



17. Les hydrogènes portés par les carbones en α de ces fonctions sont acides car la forme basique (énolate) associée est stabilisée par mésomérie. La forme basique présente un site riche en électrons, capable de polariser la liaison dans le dibrome :



18. L'hydrolyse en milieu acide permet la substitution des groupements Br par des hydroxy (SN), puis formation d'un carbocation et cyclisation intramoléculaire. Enfin, l'équilibre cétone-énolique permet d'expliquer la formation du furanéol.



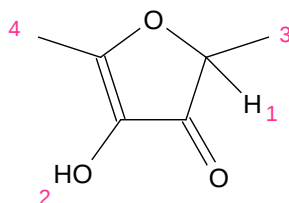
19. Le rôle du carbonate de sodium est de neutraliser le pH en fin de réaction.

20. Le principe d'une extraction est basé sur la différence de solubilité d'un composé entre deux solvants non miscibles, ceci pouvant être quantifié à l'aide de la constante de l'équilibre de passage de l'un à l'autre (coefficient de partage).

- On ajoute ainsi l'éther au produit brut dans une ampoule à décanter et on agite énergiquement (en dégazant entre chaque agitation et même avant la première agitation). Le choix du volume de l'ampoule est tel que le volume des phases liquides doit représenter moins de la moitié du volume accessible.
- On attend l'équilibre (nette séparation entre les deux phases) en enlevant le bouchon au-dessus de l'ampoule. On récupère les deux phases séparément. L'eau étant plus dense que l'éther, la phase aqueuse se trouve en bas de l'ampoule.
- On réalise l'opération plusieurs fois.
- Lors des deux premières étapes, on laisse un peu d'éther passer dans la phase aqueuse avant de recommencer l'extraction sur la phase aqueuse.
- Lors de la dernière extraction, on laisse la dernière goutte d'eau dans la phase organique, cette dernière sera séchée ultérieurement.

- Enfin, on réunit toutes les phases organiques.

21. On rappelle la structure du furanéol :



Les pics et massifs à 7,7 et 4,5 intègrent pour un proton :

- Le plus déblindé est celui de l'éénol 2.
- Le proton à 4,5 est le proton 1. Il est couplé à 3 protons en 3, et donc on a bien un quadruplet.
- Le signal des protons 3 doit être un doublet puisqu'ils sont couplés au proton 1 (doublet à 1,4 ppm).
- Par ailleurs, on s'attend à ce que le singulet restant pour les protons 4 à 2,3 ppm soit légèrement plus déblindé que le signal des protons 3 du fait de la présence de la double liaison.

Partie 3 : Étude de colorants alimentaires

22. Le pH d'une solution aqueuse correspond au potentiel hydrogène et est défini par :

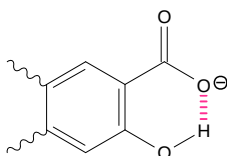
$$pH = -\log(a_{H_3O^+}) \approx -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{C^0}\right)$$

23. La mesure du pH est réalisée à l'aide d'un pH-mètre. Il est en réalité constitué de deux électrodes : une électrode de verre et d'une électrode de référence, typiquement le calomel saturé (KCl sur Hg en présence de Hg₂Cl₂) et d'un voltmètre. La mesure de la différence de potentiel entre ces deux électrodes permet la détermination du pH de la solution par une relation affine.

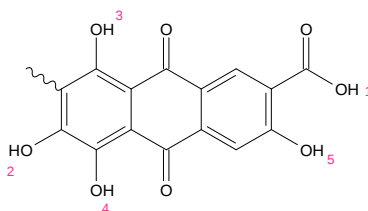
24. Les protons susceptibles d'être acides en solution aqueuse sont le proton de la fonction acide carboxylique et les 4 protons des fonctions phénol.

25. Le pK_A de l'acide acétique vaut 4,8 ; celui de l'acide benzoïque de 4,2. Cependant, celui du phénol est de 9,95. La première acidité est celle de l'acide carboxylique. La valeur du pK_A

est plus faible que celle de l'acide benzoïque. Ici, la forme basique est stabilisée par la liaison hydrogène intramoléculaire qui apparaît :



26. On reproduit une partie de la structure de l'acide carminique :



Les protons 3 et 4 sont impliqués dans des liaisons hydrogènes intramoléculaires, le proton 2 correspond donc à la 2^{ème} acidité.

27. Le proton 5 n'est pas déprotoné car il permet la stabilisation de la forme basique de la première acidité. Par ailleurs, l'espèce basique correspondante serait très fortement chargée.

28. La mesure d'absorbance est effectuée en mesurant l'intensité d'un flux lumineux I ayant traversé une solution en connaissant l'intensité émise I_0 : $A = \log \frac{I_0}{I}$

La concentration est alors reliée à l'absorbance *via* la loi de Beer Lambert :

$$A = \varepsilon \times l \times C$$

Le domaine de validité est assuré tant que la relation linéaire est vérifiée (concentrations pas trop élevées – domaine des solutions diluées). Cela correspond sur la majorité des appareils à une absorbance inférieure à 2.

Le « blanc » correspond à l'absorbance I_0 du solvant ou du milieu dans lequel est solubilisée la molécule étudiée. Dans notre cas, le blanc pourrait être réalisée avec la solution de pH = 2,5 en l'absence d'acide carminique.

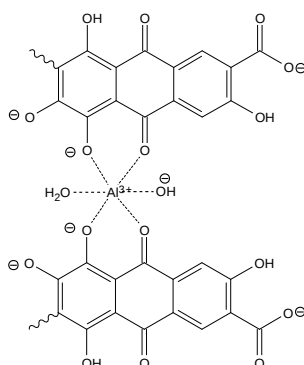
29. Le spectre de la lumière visible correspond aux longueurs d'ondes entre 400 et 800 nm. Un composé est rouge s'il absorbe les longueurs d'ondes de la couleur complémentaire.

30. D'après la figure 3-2, l'acide carminique absorbe entre 400 et 800 nm à pH = 2,3. On ignore les pics avant 400 nm. Plus le pH augmente, plus l'absorbance se décale vers les hautes longueurs d'onde. La couleur rouge va petit à petit passer à l'orange, puis au vert.

31. On donne les structures électroniques de l'aluminium ($Z = 13$) et du Calcium ($Z = 20$) :
 Al : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$: [N] $3s^2 3p^1$: 3 électrons de valences à arracher pour obtenir la configuration électronique du gaz noble stable le plus proche.

Ca : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$: [Ar] $4s^2$: 2 électrons de valences à arracher pour obtenir la configuration électronique du gaz noble stable le plus proche.

32. Le carmin doit avoir une forme de complexe similaire :



En revanche, comme le carmin est effectivement rouge, tous les protons acides ne sont pas déprotonés. Ainsi, il est probable que la constante de complexation soit très grande pour interchanger l'ordre des acidités et former ce complexe (proton 4 déprotoné avant le 3). Effet Chélate

33. Un oxydant est une espèce capable de capter un ou plusieurs électrons. Un réducteur, au contraire, est capable de céder un ou plusieurs électrons.

34. Équation de Nernst (en milieu dilué) :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln 10 \times \log \frac{a_{ox}^{\alpha} \times a_{H^+}^p}{a_{red}^{\beta} a_{H_2O}^q}$$

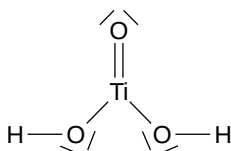
35. Pour déterminer la géométrie de l'entité chimique, on utilise la théorie VSEPR.

Ti (Z = 22) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$: 4 électrons de valence,

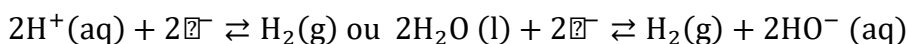
O (Z = 8) : $1s^2 2s^2 2p^4$: 6 électrons de valence,

H (Z = 1) : $1s^1$: 1 électron de valence.

On en déduit une structure plausible de Lewis : Le titane a une structure AX₃, géométrie plane trigonale.



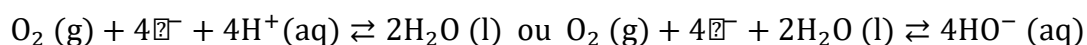
36. On écrit les demi-équations rédox de l'eau ainsi que les potentiels de Nernst associés.
Premier couple : H₂O (l) / H₂ (g)



L'élément qui change de degré d'oxydation dans l'eau est l'hydrogène : +I vers 0 pour le dihydrogène.

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{P^0}{P_{H_2}} - 0,059 \times \text{pH} = -0,059 \times \text{pH}$$

Second couple : $\text{O}_2 (\text{g}) / \text{H}_2\text{O} (\text{l})$



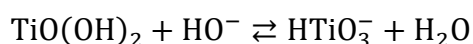
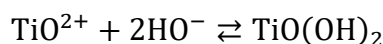
L'élément qui change de degré d'oxydation dans l'eau est l'oxygène : 0 dans le dioxygène et -II dans l'eau.

$$E = E^0 + \frac{0,059}{4} \log \frac{P_{\text{O}_2}}{P^0} - 0,059 \times \text{pH} = 1,23 - 0,059 \times \text{pH}$$

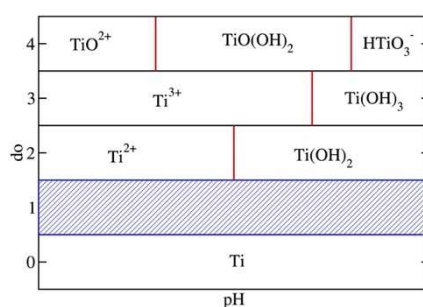
37. On réalise un diagramme simplifié en degré d'oxydation : on attribue tous les électrons d'une liaison polarisée à l'atome le plus électronégatif. Ici, les oxygènes seront -II. A la fin, la charge globale de l'espèce est ajoutée pour obtenir le do du titane.

DO	0	II	III	IV
Espèces	Ti	Ti^{2+} et $\text{Ti}(\text{OH})_2$	Ti^{3+} et $\text{Ti}(\text{OH})_3$	TiO^{2+} , $\text{TiO}(\text{OH})_2$ et HTiO_3^-

Pour chaque couple acide-base, l'espèce acide prédomine à pH faible (inférieur à pK_A), la base conjuguée à pH plus élevé.



On obtient le diagramme simplifié :

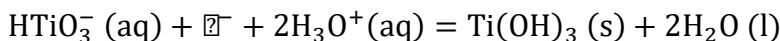


Zone	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Espèce	Ti	Ti^{2+}	$\text{Ti}(\text{OH})_2$	Ti^{3+}	$\text{Ti}(\text{OH})_3$	TiO^{2+}	$\text{TiO}(\text{OH})_2$	HTiO_3^-

38. Une espèce chimique amphotère possède à la fois un caractère acide et basique dans la gamme de pH considérée. La seule espèce dans ce cas ici est $\text{TiO}(\text{OH})_2$.

39. Pour le domaine VII, la variance absolue vaut : $\nu = 2$. A température et pression imposées, la variance réduite est donc nulle. En dehors de la courbe d'équilibre, le domaine est donc un domaine d'existence.

40. On écrit la demi-équation électronique



On applique la relation de Nernst sur la frontière ($[\text{HTiO}_3^-] = u$ car HTiO_3^- est la seule espèce du titane en solution ici) :

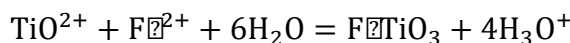
$$E = E_j^0 + 0,059 \times \log u - 0,118 \times \text{pH} = E_j^0 - 0,354 - 0,118 \cdot \text{pH}$$

Pente : $-0,118 \text{ V/pH}$

$$E (\text{pH} = 0) \approx 0,64 \pm 0,03 \text{ V} \Rightarrow E_j^0 = 1,00 \pm 0,03 \text{ V}$$

41. Le degré d'oxydation du titane stable dans l'eau est le degré +IV car les formes de ce DO sont à l'intérieur des deux courbes de l'eau.

42. L'espèce FTiO_3 étant un solide, l'idéal est de le récupérer par filtration. Pour ce faire, il faut se placer dans les domaines de F^{2+} et TiO^{2+} simultanément. Cela est possible dans l'eau à $\text{pH} < 2$, il faut donc se placer en milieu acide et la réaction est :



Partie 4 : Description Thermodynamique du mélange eau-sucrose

43. Les potentiels chimiques de l'eau s'écrivent :

$$\mu_e^{(l)} = \mu_e^{*,(l)} + RT \ln a_e^{(l)}$$

$$\mu_e^{(g)} = \mu_e^{0,(g)} + RT \ln \frac{P_e}{P^0} = \mu_e^{0,(g)} + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

44. Le modèle du gaz parfait :

- Molécules ou atomes ponctuels
- Soumis à une agitation thermique perpétuelle
- Aucune interaction sauf les chocs élastiques sur la paroi.

45. L'égalité des potentiels chimiques pour chaque espèce entre deux phases : $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$

Dans le cas de l'eau, que ce soit pour le pur ou le mélange : $\mu_e^{(l)} = \mu_e^{(g)}$

$$\mu_e^{*,(l)} = \mu_e^{0,(g)} + RT \ln \frac{P_e^*}{P^0}$$

$$\mu_e^{*,(l)} + RT \ln a_e^{(l)} = \mu_e^{0,(g)} + RT \ln \frac{P_e}{P^0}$$

46. Le mélange est idéal lorsque les interactions entre molécules différentes sont les mêmes que les interactions entre molécules identiques.

Les conditions standard sont définies, à une température donnée, pour un composé pur telles que :

- La pression est égale à la pression standard : $P = P^0$
- s'il s'agit d'un gaz : état gaz parfait
- s'il s'agit d'un liquide : la phase condensée pure

47. En considérant l'expression d'égalité des potentiels chimiques de l'eau dans le mélange, il s'écrit :

$$\mu_e^{*,(l)} + RT \ln a_e^{(l)} = \mu_e^{0,(g)} + RT \ln \frac{P_e}{P^0}$$

Dans cette expression on remplace $\mu_e^{*,(l)}$ par l'expression obtenue pour l'eau pure :

$$a_e^{(l)} * \frac{P_e^*}{P_e} = 1 \Rightarrow P_e = a_e^{(l)} \cdot P_e^*$$

48. Lorsque le mélange tend vers l'idéalité, la valeur du paramètre α change :
 $\alpha \rightarrow 0$

49. On repart de la 4^{ème} identité thermodynamique :

$$dG = VdP - SdT + \mu_e^{(l)} dn_e^{(l)} + \mu_s^{(l)} dn_s^{(l)}$$

Par ailleurs, pour la phase liquide, on applique la relation d'Euler :

$$G = \mu_e^{(l)} n_e^{(l)} + \mu_s^{(l)} n_s^{(l)} \rightarrow dG = \mu_e^{(l)} dn_e^{(l)} + \mu_s^{(l)} dn_s^{(l)} + n_e^{(l)} d\mu_e^{(l)} + n_s^{(l)} d\mu_s^{(l)}$$

A température et pression fixées, l'expression se simplifie à :

$$n_e^{(l)} d\mu_e^{(l)} + n_s^{(l)} d\mu_s^{(l)} = 0$$

En divisant par $n_e^{(l)} + n_s^{(l)} = n_T^{(l)}$:

$$x_e^{(l)} d\mu_e^{(l)} + x_s^{(l)} d\mu_s^{(l)} = 0$$

50. Dans cette question, deux stratégies sont possibles.

- On injecte l'expression du potentiel chimique de l'eau liquide dans la relation obtenue à la question précédente, ce qui nous donne une expression de la différentielle du potentiel chimique du saccharose puis on intègre en retour.
- On différencie les deux expressions des potentiels chimiques avec α et α_s et on montre que $\alpha = \alpha_s$.

$$\frac{d\mu_e^{(l)}}{RT} = -2\alpha(1 - x_e^{(l)}) dx_e^{(l)} + \frac{1}{x_e^{(l)}} dx_e^{(l)} \quad \text{et} \quad \frac{d\mu_s^{(l)}}{RT} = -2\alpha_s(1 - x_s^{(l)}) dx_s^{(l)} + \frac{1}{x_s^{(l)}} dx_s^{(l)}$$

$$0 = -2\alpha(1 - x_e^{(l)}) \cdot x_e^{(l)} \cdot dx_e^{(l)} + 2\alpha_s(1 - x_s^{(l)}) \cdot x_s^{(l)} \cdot dx_e^{(l)}$$

$$0 = 2x_e^{(l)} x_s^{(l)} \cdot (\alpha_s - \alpha) \cdot dx_e^{(l)} = 0$$

Donc : $\alpha_s = \alpha$

51. Dans le mélange eau-saccharose, le saccharose était si peu volatil qu'il n'est quasiment pas présent en phase vapeur. Il est donc possible d'appliquer l'équation d'Antoine dans tous les cas. On repart de la question 51 :

$$P_e = a_e^{(l)} \cdot P_e^*$$

On utilise l'équation d'Antoine pour le corps pur eau :

$$P_e^* = P^0 \cdot \exp \left[A - \frac{B}{T_0 + C} \right]$$

Ici, pour de l'eau pure sous pression (quasi) atmosphérique, $T_0 = T_{\text{ébullition}} = 373 \text{ K}$.

$$\exp \left[\alpha (1 - x_e^{(l)})^2 \right] \cdot x_e^{(l)} = \frac{\exp \left[A - \frac{B}{T + C} \right]}{\exp \left[A - \frac{B}{T_0 + C} \right]}$$

52. On prend le logarithme népérien de l'expression précédente :

$$\alpha (1 - x_e^{(l)})^2 + \ln x_e^{(l)} = A - \frac{B}{T + C} - A + \frac{B}{T_0 + C} = \frac{B(T_0 - T)}{(T + C) \cdot (T_0 + C)}$$

$$T - T_0 = \frac{(T_0 + C)^2}{B} \cdot \left[\alpha (1 - x_e^{(l)})^2 + \ln x_e^{(l)} \right]$$

Applications numériques :

On exprime la fraction molaire x_e à partir de la fraction massique en saccharose w_s :

$$x_e = \frac{(1 - w_s) \cdot M_s}{M_s + w_s \cdot (M_e - M_s)}$$

Fraction massique w_s	0,05	0,30	0,50	0,80
Fraction molaire x_e	0,99724	0,97796	0,950041	0,826211
$T - T_0$ (K)	0,4	2,9	5,5	2,9

53. L'analyse de la courbe montre :

- Une évolution qualitative correcte et des valeurs dans le bon ordre de grandeur pour une gamme de fraction massique entre 0 et 0,60.
- Au-delà, le modèle conserve des valeurs dans le bon ordre de grandeur jusqu'à une fraction massique environ 0,70 mais l'évolution n'est plus correcte
- Sur le reste de la gamme, le modèle ne permet pas de décrire le mélange correctement.

54. On considère un système de n mole à une température et une pression. On applique la relation d'Euler au mélange et aux corps purs :

$$G(x_e, 1 - x_e) = n_e \mu_e + n_s \mu_s$$

$$G_e^* = n_e \mu_e^* \quad \text{et} \quad G_s^* = n_s \mu_s^*$$

$$\Delta_{\text{mel}} G = n_e \mu_e + n_s \mu_s - n_e \mu_e^* - n_s \mu_s^*$$

On remplace :

$$\Delta_{\text{mel}} G = n_e \cdot RT \ln x_e + n_s \cdot RT \ln x_s^{(l)} + n_e \cdot \alpha \cdot RT \cdot (1 - x_e)^2 + n_s \cdot \alpha \cdot RT \cdot (1 - x_s)^2$$

D'où

$$n_e \cdot (1 - x_e)^2 + n_s \cdot (1 - x_s)^2 = (n_e + n_s) \cdot [x_e \cdot x_s^2 + x_s \cdot x_e^2]$$

$$= (n_e + n_s) \cdot x_e \cdot x_s \cdot (x_s + x_e) = (n_e + n_s) \cdot x_e \cdot x_s$$

On en déduit l'expression demandée :

$$\Delta_{\text{mel}} G = n_e \cdot RT \ln x_e + n_s \cdot RT \ln x_s + \alpha \cdot RT \cdot x_e x_s \cdot (n_e + n_s)$$

En divisant tout par $(n_e + n_s) \cdot RT$ on obtient alors :

$$g_0 = x_e \ln x_e + x_s \ln x_s + \alpha \cdot x_e x_s$$

Cette fonction est sans dimension.

55. Le paramètre x_u correspond à la limite de solubilité. Le paramètre β quant à lui doit être positif. En effet, comme ce paramètre est déstabilisant, l'enthalpie libre doit augmenter vers les valeurs plus positives car G est un potentiel thermodynamique : il est minimum à l'équilibre.

56. La figure indique clairement une divergence vers l'infini (et au-delà), ce qui montre bien que le système n'existe pas en tant que mélange, il va se séparer en deux phases. On convertit la fraction molaire en eau en fraction massique en saccharose :

$$w_s = \frac{(1 - x_e)M_s}{M_s + x_e(M_e - M_s)} = 0,68$$

On détermine, à l'aide de la figure 4-1, à quelle température correspond la limite de solubilité. On obtient, approximativement, $T = 17^\circ\text{C}$.

En chimie des solutions, la solubilité est la quantité maximale de soluté que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant. Le soluté est donc en défaut par rapport au solvant... ce qui n'est pas le cas ici. Il faut distinguer la notion de solution et de mélange.

57. Comme cette composition augmente avec la température, on en déduit que le sens direct est favorisée quand on augmente la température. D'après la loi de Van't Hoff, le sens direct est donc endothermique.

58. Les valeurs des paramètres du modèle sont :

$$\beta = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ et } x_u = 0,9$$

Les Symboles « # » permettent de faire des commentaires. L'interpréteur python ignore ces lignes. Ces lignes sont pour la programmatrice.

plt.legend : ne définit pas la légende mais demande à plt de l'afficher.

La définition de la fonction « g » se fait sur plusieurs lignes pour aider dans la programmation. Cela est rendu possible en python en indiquant à l'interpréteur que la commande n'est pas terminée à la fin de la première ligne à l'aide du symbole « \ »

Partie 5 : Informations nutritionnelles

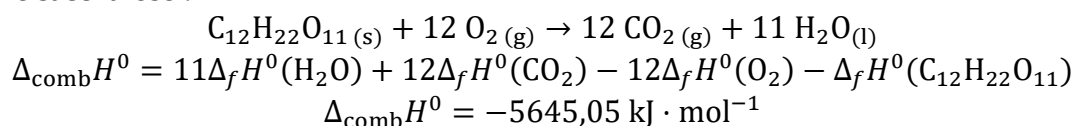
59. Le nutriscore se calcule comme :

$$Nu = N - P = N_{\text{energie}} + 10 - 1 = N_{\text{energie}} - 9$$

Pour calculer N_{energie} , il nous faut l'énergie libérée par la digestion de 100 g de la sucrerie.

Pour ce faire, nous allons estimer l'enthalpie de la combustion et l'assimiler à cette valeur :

Pour le saccharose :



Cette valeur a été estimée à 298 K. Or l'organisme est à $T_{\text{corps}} = 37 + 273,15 = 310,15 \text{ K}$.

On peut supposer que la variation de température aura un effet très faible sur l'enthalpie standard de combustion : le calcul exact (non demandé) donne :

$$\Delta_{\text{comb}}H^0(310 \text{ K}) = -5639,00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dans la sucrerie, il y a 88 g de « sucres » dont 74 de saccharose. On peut partir du principe que les poly-ose vont avoir une enthalpie de combustion grossièrement proportionnelle au degré de polymérisation du saccharose. On va donc considérer, pour englober le tout et tenir compte des autres composés qui peuvent contribuer, qu'il y a environ 90g de saccharose :

La chaleur récupérée par l'organisme est alors l'opposée de la chaleur perdue par la combustion de la sucrerie :

$$Q = -\xi \cdot \Delta_{\text{comb}} H^0(310 \text{ K})$$

On admet que la réaction est totale (toute la sucrerie est assimilée par l'organisme) :

$$\xi = \frac{m}{M} = \frac{90}{342,296} = 0,26 \text{ mol}$$

Et donc :

$$Q = 1466 \text{ kJ}$$

Le nutriscore vaut alors : Nu = 13, soit un nutriscore D.

60. Les molécules organiques sont constituées de liaisons C-H et C-C pas ou très peu polaires. Or la molécule d'eau possède un nuage électronique important qui se développe tout autour de la molécule, en particulier de l'oxygène, ce qui la rend très polaire et très polarisante. Cette constitution particulière de la molécule est à l'origine de la liaison hydrogène. C'est pour cette raison que les huiles ne sont pas solubles dans l'eau, du fait de la différence des interactions intermoléculaires qui les caractérisent. En ce qui concerne les sucres, la présence de nombreuses fonctions polaires (alcools, carbonyles) permet une solvatation, en particulier par liaisons hydrogènes entre l'eau et la molécule de sucre.

61. Le test à la DNPH permet d'identifier les aldéhydes et les cétones mais pas de les différencier. Il existe des tests spécifiques pour les aldéhydes :

- Liqueur de Fehling : précipité rouge brique
- Réactif de Tollens : miroir d'argent

