

PC\* 2023 / 2024

*BelleVue*

## DS de Chimie n° 1 – 29 Septembre 2023

▪Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la **précision** et à la **concision** de la rédaction. Toute réponse doit être justifiée.

▪Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre . \*

▪L'utilisation de la calculatrice est autorisée .

Le sujet est composé de deux parties principales et de sous parties ( A , B , C , D , E ) totalement indépendantes .

## Première partie : Acido basicité dans l'eau et dans le méthanol

## A- Solutions aqueuses de dioxyde de soufre

Une propriété fondamentale des liquides polaires est la valeur élevée de leur constante diélectrique relative  $\epsilon_r$  qui en fait de bons solvants pour les ions. Quand il s'agit de liquides qui forment des liaisons hydrogène, cette constante est encore plus élevée, ce qui fait de l'eau un excellent solvant. Le dioxyde de soufre  $SO_2$  est un polluant atmosphérique. Afin d'expliquer l'acidification des eaux de pluie, on considère de l'eau en contact avec l'atmosphère où règne une pression partielle en dioxyde de soufre constante égale à  $2,0 \cdot 10^{-8}$  bar .

Données : Masses molaires atomiques (  $g \cdot mol^{-1}$  ) S : 32,1 O : 16,0

**Q1.** À 298 K, comparer la concentration massique volumique de  $SO_2$  dans cet air à l'objectif de qualité de la norme française de qualité de l'air :  $50 \mu g/m^3$  .

L'équilibre suivant s'établit :  $SO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2SO_{3(aq)}$  (1)

A 298 K la constante de cet équilibre est  $K_1^\circ = 1,275$  .

$H_2SO_3$  est un diacide de constantes d'acidité successives  $Ka_1$  et  $Ka_2$  .

**Q2.** Les concentrations molaires volumiques des espèces dissoutes  $H_2SO_3$  ,  $HSO_3^-$  et  $SO_3^{2-}$

s'écrivent respectivement sous la forme  $C_1 = \alpha_1 \frac{P_{SO_2}}{P^\circ}$   $C_2 = \alpha_2 \frac{P_{SO_2}}{P^\circ}$  et  $C_3 = \alpha_3 \frac{P_{SO_2}}{P^\circ}$

Exprimer  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$  en fonction de  $K_1^\circ$ ,  $h = [H_3O^+]/C^\circ$ ,  $C^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$  et des constantes d'acidité  $Ka_1$  et  $Ka_2$  .

Sur un diagramme de Sillen, on porte  $\log \left( \frac{C_i}{C^\circ} \right)$  en fonction du pH de la solution

Le diagramme de Sillen pour la solution étudiée précédemment est donnée en annexe (figure 10).

**Q3.** Identifier les trois courbes en justifiant votre réponse.

**Q4.** Dédurre de ce diagramme les valeurs numériques de  $pKa_1$  et  $pKa_2$  .

**Q5.** Compléter ce diagramme en traçant  $\log\left(\frac{C_T}{C^0}\right)$  en fonction du pH, où  $C_T$  représente la concentration totale en espèces dissoutes contenant du soufre.

On remarquera que, sur certains intervalles de pH, une des espèces dissoutes est majoritaire devant les autres.

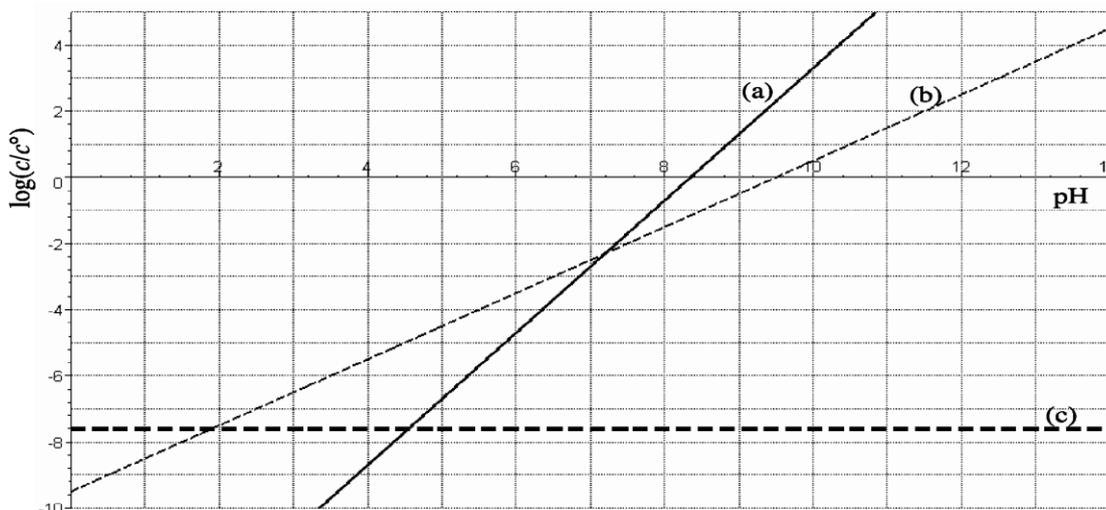
**Q6.** Tracer sur le diagramme la courbe  $\log(h) = f(\text{pH})$  et en déduire graphiquement le pH d'une eau pure en équilibre avec l'atmosphère étudiée. (pression partielle de  $\text{SO}_2$  égale à  $2,0 \cdot 10^{-8}$  bar).

Des oxydants dissous dans l'eau de pluie, tels que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène, oxydent  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

**Q7.** Écrire l'équation-bilan de l'oxydation de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  par le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  et justifier que cette réaction est totale. Quelle est l'influence de cette réaction sur le pH de l'eau ?

Couple rédox	Potentiels standard d'oxydoréduction (V)
$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	1,76
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{H}_2\text{SO}_{3(\text{aq})}$	0,16

On fera l'approximation à 298 K  $\frac{RT}{F} \ln x \approx 0,06 \log x$



**Figure 10 - Diagramme de Sillen pour une solution en équilibre avec  $\text{SO}_2$  gazeux sous la pression partielle de  $2,0 \times 10^{-8}$  bar**

### B- Titration d'un mélange d'acides : acide sulfurique et dioxyde de soufre dissout dans l'eau

On réalise le titrage de  $V_0 = 40$  mL d'une solution aqueuse contenant de l'acide sulfurique à la concentration molaire  $C_1$  et du dioxyde de soufre dissout ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) à la concentration molaire  $C_2$  par la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à  $C_B = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On réalise deux titrages.

- Le premier titrage est réalisé en présence de quelques gouttes de rouge de métacrésol. Le changement de couleur a alors lieu pour  $V_{E1} = 20$  mL.
- Lors d'un deuxième titrage en présence de rouge de crésol, le virage de l'indicateur coloré est observé pour  $V_{E2} = 32$  mL.

**Q8.** Quelles espèces ont été titrées lors de l'équivalence observée en présence de rouge de métacrésol ? En déduire les réactions prépondérantes qui ont eu lieu et déterminer la valeur de leur constante d'équilibre.

**Q9.** Répondre à la même question lors de l'équivalence observée en présence de rouge de crésol.

**Q10.** En déduire les valeurs des concentrations  $C_1$  et  $C_2$  des deux acides titrés.

Données



Indicateur	Couleur forme acide	Couleur forme	nKa
Rouge de métacrésol	Rouge	Jaune	1,7
Rouge de crésol	Jaune	Rouge	8,2

### C- Propriétés acide-base dans le méthanol

Le but de cette partie est d'étudier quelques aspects des réactions acido-basiques dans un solvant non aqueux  $S$ , le méthanol. Celui-ci est un solvant amphiprotique comparable à l'eau.

**Q11.** Ecrire l'équilibre d'autoprotolyse du méthanol par analogie avec celui de l'eau et donner l'expression du produit ionique ou produit d'autoprotolyse  $K^S$ . L'exposant  $S$  désigne le solvant.

Quels sont les couples acido-basiques mis en jeu dans cette réaction ?

**Q12.** Proposer une structure de Lewis pour les différentes espèces mises en jeu et justifier leur géométrie autour du carbone et de l'oxygène.

**Q13.** Le produit d'autoprotolyse  $K^S$  peut être déterminé par mesure potentiométrique. La f.e.m. de la pile :



est égale à  $0,986 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$  lorsque l'électrolyte est une solution  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en  $\text{LiCl}$  et  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en  $\text{LiOCH}_3$  dans le méthanol.

Calculer  $K^S$  et  $pK^S$  sachant que, dans ce solvant, le potentiel standard de l'électrode au chlorure d'argent est égal à  $-0,010 \text{ V}$  et celui de l'électrode à hydrogène est par convention égal à  $0 \text{ V}$ . La solution dans le méthanol sera considérée comme une solution diluée idéale.

**Q14.** En raisonnant par analogie avec les solutions aqueuses :

- Proposer une définition du pH (que l'on notera ensuite  $\text{pH}^S$ ) dans le méthanol.
- Quelle est la valeur de  $\text{pH}^S$  correspondant à la neutralité ?
- Quelle est l'étendue de l'échelle de  $\text{pH}^S$  mesurable dans le méthanol ? On prendra comme limites les  $\text{pH}^S$  des solutions standard d'acide fort et de base forte.
- Définir la constante d'acidité  $K_a^S$  associée à un couple acide/base dans le méthanol.

**Q15.** Les méthodes utilisées pour déterminer les constantes d'acidité  $K_a^S$  sont analogues à celles mises en oeuvre en solution aqueuse.

- Calculer le  $\text{p}K_a^S$ , pour le couple acide nitrique/ion nitrate dans le méthanol sachant que le pH d'une solution à  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  en acide nitrique dans le méthanol est  $\text{pH}^S = 2,65$ . On fera l'approximation des solutions diluées idéales.
- La conductivité d'une solution à  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  d'acide picrique dans le méthanol est égale à  $23,0 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$ . Calculer le  $\text{p}K_a^S$  pour le couple acide picrique/ion picrate, connaissant les conductivités équivalentes limites du proton solvaté :  $1,46 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$  et de l'ion picrate :  $0,47 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$
- En admettant que l'on puisse généraliser le comportement des deux acides précédents, comparer la basicité du solvant méthanol à celle de l'eau. Que peut-on en conclure sur le nivellement des acides forts dans le méthanol ?

## Deuxième partie : description thermodynamique de mélanges

### D- Mélange eau - Propan-1-ol

Après fixage, un film photographique est lavé longuement à l'eau pour éliminer tous les sels. Pour obtenir ensuite un séchage rapide, on emploie un mélange eau-propan-1-ol noté **MEP**. Le propan-1-ol est désigné par  $P_1$ .

La température de début d'ébullition du **MEP** est  $\theta_{\text{eb}} = 92 \text{ }^\circ\text{C}$ . Après séchage d'une aire de  $1 \text{ m}^2$  de film, on constate que la température de début d'ébullition est  $\theta_{\text{eb}} = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

On donne ci-dessous le diagramme d'ébullition du binaire **MEP** à pression constante  $P = 1,013 \text{ bar}$ . Il donne la température en fonction de la fraction molaire en  $P_1$ ,  $x_{P_1}$  et  $y_{P_1}$ .

**Q16.** Indiquer le nom des différentes courbes (C1 à C4), des différents domaines (D1 à D4) d'existence des phases liquide et vapeur.

**Q17.** Quelle est la fraction molaire en  $P_1$  du **MEP** avant ( $x_{P_1,AV}$ ) et après ( $x_{P_1,AP}$ ) le séchage ?

**Q18.** Soit un mélange binaire **MEP** de fraction molaire en  $P_1$ ,  $x_{P_1} = 0,2$  que l'on chauffe de  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $\theta = 94 \text{ }^\circ\text{C}$ . Décrire les phénomènes et préciser l'évolution de la fraction molaire en  $P_1$  dans chaque phase.

**Q19.** On porte un mélange contenant  $545,5 \text{ g}$  d'eau et  $454,5 \text{ g}$  de  $P_1$  à  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Quelle est la masse de la vapeur et celle du liquide ?

**Données :** masses molaires :  $P_1 : 60,0 \text{ gmol}^{-1}$  O :  $16 \text{ gmol}^{-1}$  H :  $1,0 \text{ gmol}^{-1}$

Diagramme binaire eau-propan-1-ol établi à partir des points expérimentaux à  $P = 1,013 \text{ bar}$ .

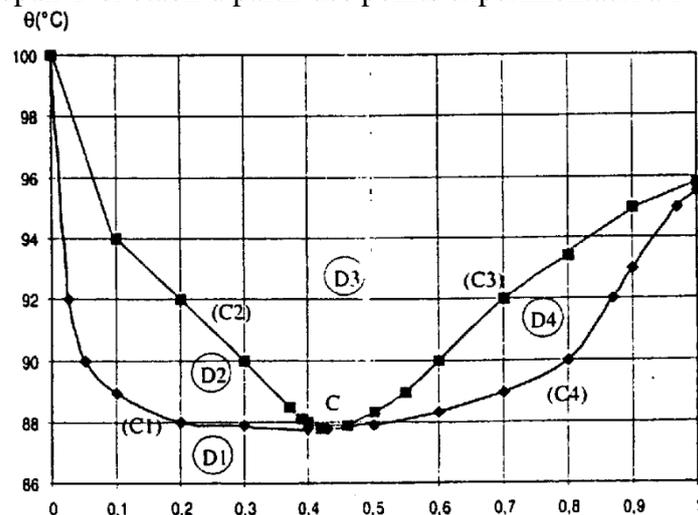


Figure II : Fraction molaire en propan-1-ol en liquide  $x_{P1}$   
en vapeur  $y_{P1}$

### E- Mélange eau -saccharose

Les procédés de fabrication de nombreuses sucreries nécessitent le chauffage de mélanges eau-saccharose, communément appelé sirop. Il est nécessaire de connaître leurs propriétés et donc d'en réaliser une étude thermodynamique.

On considère un mélange eau - saccharose. Dans toute cette partie, ce mélange sera considéré comme un mélange binaire (une seule forme du saccharose est considérée dans l'eau à  $\text{pH} = 7$ ). On cherche à caractériser deux phénomènes : l'élévation de la température d'ébullition et la limite de solubilité. Ils sont modélisés dans le diagramme des états du saccharose dans l'eau comme montré sur la figure 4-1.

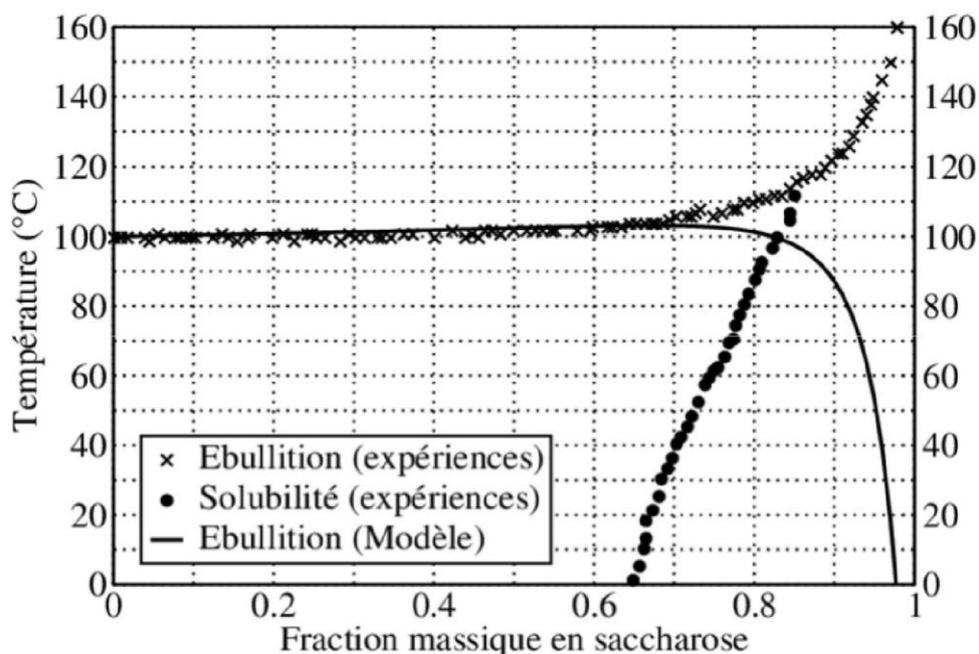


Figure 4-1 - Mélange eau — saccharose :  
température d'ébullition du mélange (croix : mesures expérimentales,  
trait plein : modèle développé dans le sujet).  
Limite de solubilité du saccharose (ronds pleins : mesures expérimentales)

**Préambule** (adapté de Prigogine, I. (1957). *The Molecular Theory of Solutions*. New York: North-Holland Publishing Company):

Le système est composé de deux phases, liquide et vapeur, mais seule l'eau est en phase vapeur compte tenu de la différence de volatilité des deux espèces. On considère que la phase vapeur suit la loi des gaz parfaits.

Les grandeurs qui font référence à l'eau sont notées avec l'indice « e » et celles faisant référence au saccharose avec « s » (par exemple,  $x_s$  représente la fraction molaire en saccharose et  $x_e$  désigne la fraction molaire en eau dans la phase liquide).

Dans tout ce qui suit, on étudie des fonctions d'état  $Z$  extensives (*i.e.* homogènes d'ordre 1), dans le cas de mélanges binaires :

$$Z(T, P, \{\lambda n_i\}_{i=1,2}) = \lambda Z(T, P, \{n_i\}_{i=1,2})$$

On donne la relation d'Euler pour une telle fonction :

$$Z(T, P, \{\lambda n_i\}_{i=1,2}) = n_1 z_1 + n_2 z_2 \quad \text{avec } z_i = \left. \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right|_{T,P, n_j, j \neq i}$$

On donne l'expression du potentiel chimique d'une espèce  $i$ , dans une phase  $\phi$ , noté  $\mu_i^\phi$  en fonction de son activité  $a_i^\phi$  et d'un potentiel chimique de référence :

$$\mu_i^\phi = \mu_i^{ref, \phi} + RT \ln a_i^\phi$$

L'activité d'une espèce est une grandeur sans unité et, dans un système donné, elle dépend de la composition et des conditions de ce système :

- Mélange idéal liquide :  $a_i^{id} = x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$

- Mélange idéal gazeux :  $a_i^{id} = \frac{P_i}{P^0}$  avec  $P_i$  la pression, dite partielle, qu'aurait le gaz s'il était seul dans le même volume à la même température.

Par ailleurs, lorsque le système n'est pas idéal, on traite l'écart à l'idéalité comme une perturbation de l'idéalité par un coefficient d'activité, noté  $\gamma_i$ , qui peut lui-même contenir une dépendance en fonction de la composition :

$$a_i = \gamma_i a_i^{id}$$

**Q20.** Écrire le potentiel chimique de l'eau dans les deux phases,  $\mu_e^l$  et  $\mu_e^g$  en fonction du potentiel chimique standard en phase gaz  $\mu_e^{0,g}$  de la pression du gaz  $P$ , du potentiel chimique de corps pur de l'eau liquide  $\mu_e^{*l}$  et de l'activité de l'eau  $a_e^l$  dans le mélange liquide.

**Q21.** Rappeler les hypothèses relatives au modèle du gaz parfait.

**Q22.** Établir, à l'équilibre lorsque les conditions de température et de pression sont fixées :

- la relation entre  $\mu_e^{*l}$ ,  $\mu_e^{0,g}$ ,  $P_e^*$  (pression de vapeur saturante de l'eau à  $T$  fixée) :

- la relation entre  $\mu_e^{*l}$ ,  $\mu_e^{0,g}$ ,  $a_e^l$  et  $P_e$  (pression partielle en eau dans la vapeur en présence du mélange liquide  $P_e \neq P_e^*$ )

**Q23.** Définir un mélange idéal. Définir les conditions d'état standard pour les phases liquides et gazeuses.

**Q24.** Déterminer la relation liant l'activité de l'eau dans le mélange liquide, la pression de l'eau gaz et la pression de vapeur saturante dans les mêmes conditions.

**Étude de l'élévation de la température** (Mathlouthi, M. S. (2006). *Food Chemistry*, 346-370.)

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. Pour se faire, on constate tout d'abord que le mélange **liquide** eau-saccharose n'est pas idéal. On tente de le modéliser selon le modèle dit des « solutions strictement régulières ». L'activité de l'eau y prend la forme suivante :

$$a_e^l = \gamma_e x_e = \exp [\alpha(1 - x_e)^2] x_e$$

Avec  $\gamma_e$  et  $x_e$  le coefficient d'activité et la fraction molaire d'eau liquide. Le coefficient  $\alpha$  est un paramètre d'interaction qui est proportionnel à la différence entre l'interaction entre deux espèces différentes et la moyenne des interactions entre espèces identiques :

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

Avec  $\bar{\omega}$  un paramètre dont on n'étudiera pas l'influence ici. Dans les conditions étudiées dans cette partie, on considère :

$$a = 5,675$$

**Q25.** Montrer que cette expression du coefficient d'activité est valide si le mélange tend à l'idéalité.

**Q26.** Pour un mélange binaire, rappeler la différentielle de G en fonction de T, P et des quantités de matières de l'eau et du sucre. En déduire la relation de Gibbs-Duhem, exprimée en fractions molaires :

$$x_e d\mu_e^l + x_s d\mu_s^l = 0$$

**Q27.** En admettant que le coefficient d'activité du saccharose dans le mélange s'exprime de façon similaire à celui de l'eau :  $\gamma_s = \exp [\alpha_s(1 - x_s)^2]$  et, en s'appuyant sur la relation démontrée à la question précédente, montrer que  $\alpha_s = \alpha$ .

On considère de plus que la pression 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 d'équilibre de vaporisation)

$$P = P^\circ \exp \left[ A - \frac{B}{T + C} \right]$$

Où, dans l'intervalle de température considéré :

- $A = 11,70$
- $B = 1660 \text{ K}$
- $C = -46 \text{ K}$

**Q28.** Montrer alors, en justifiant précisément les approximations ainsi que ce que vaut  $T_0$ , qu'il est possible d'obtenir la relation

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

**Q29.** Exprimer l'élévation de la température d'ébullition  $T - T_0$  en fonction des différents paramètres. On pourra s'aider de l'approximation suivante :  $(T + C) (T_0 + C) \approx (T_0 + C)^2$ . A pression ambiante, calculer cette élévation pour les compositions en masse en saccharose de 5, 30, 50 et 80 %.

**Q30.** Commenter qualitativement le modèle à l'aide des résultats numériques obtenus et de la figure 4-1.

**Étude de la solubilité du saccharose dans l'eau** (Peacock, M. S. (1997). *Zuckerind*, 380-387).

Pour étudier la solubilité du saccharose dans l'eau, on écrit un programme python. On commence par exprimer les relations des grandeurs qui seront calculées. On définit, dans un mélange binaire de composition  $x_e$ , pour une fonction d'état  $Z$ , la grandeur de mélange associée :

$$\Delta_{mel}Z = Z(x_e, 1-x_e) - Z_e^* - Z_s^*$$

Avec  $Z(x_e, 1-x_e)$  la valeur de  $Z$  dans le mélange,  $Z_e^*$  et  $Z_s^*$  les valeurs des sous-systèmes « eau » et « saccharose » purs avant le mélange.

**Q31.** Démontrer, à l'aide de la relation d'Euler, que l'expression de l'enthalpie de mélange à l'aide des potentiels chimiques s'exprime en fonction de  $x_e$  de la façon suivante :

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

En déduire alors, en fonction de la fraction molaire en eau  $x_e$  et du coefficient  $\alpha$  l'expression de la fonction  $g_0$  définie par :

$$g_0 = \frac{\Delta_{mel}G}{nRT}$$

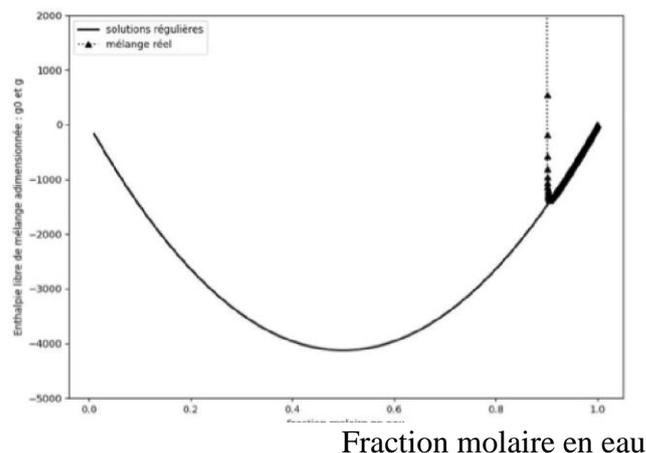
avec  $n = n_e + n_s$  le nombre de mole total du système. Préciser l'unité dans laquelle s'exprime cette fonction  $g_0$ .

Le modèle obtenu ne permet pas de décrire le comportement de la solution à forte teneur en saccharose. Pour cela, on introduit un terme supplémentaire, purement déstabilisant, tel que, pour  $x_e > x_u$  :

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

**Q32.** Interpréter le sens du paramètre  $x_u(T)$  et donner, en expliquant, le signe de  $\beta$ .

On donne ci-après la figure représentant  $g$ , ainsi que le code ayant permis d'établir la figure 4-2.



**Figure 4-2** - Modélisation de l'enthalpie libre de mélange adimensionnée pour le mélange liquide eau-saccharose, pour une température inférieure au point d'ébullition.

```
### librairies
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
### paramètres et ensemble des fractions molaires
alpha = -16500
xAll = np.linspace(0,1,100)
xChunk = np.linspace(0.9,1,500)
### fonctions
```

```

g0 = xAll*np.log(xAll) + (1-xAll)*np.log(1-xAll) + alpha*xA11*(1-xAll)
g = xChunk*np.log(xChunk) + (1-xChunk)*np.log(1-xChunk)
    + alpha*x Chunk*(1-xChunk)
    + 1.3e-3*np.power(0.9-xChunk,-2)

```

```

#### Représentation

```

```

plt.plot(xAll,g0,label='solutions régulières',color='black',linewidth=2)
plt.plot(xChunk,g,label='mélange réel',color='black',marker='w',linestyle=':')
plt.ylim(-5000,2000)
plt.xlabel('Fraction molaire en eau')
plt.ylabel('Enthalpie libre de mélange : g0 et g')
plt.legend()
plt.show()

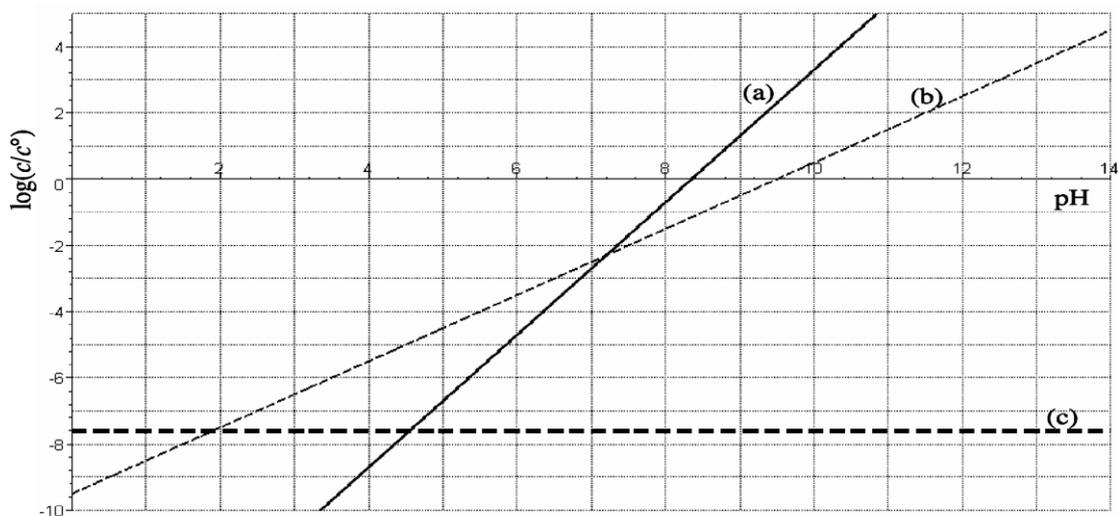
```

**Q33.** Justifier, à l'aide de la figure 4-2, que le système se sépare en deux phases (phénomène de démixion) 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 4-1, la température à laquelle on se trouve.

**Q34.** Sachant que cette composition maximale en saccharose augmente avec la température, conclure sur l'enthalpie de dissolution du saccharose solide. ( 5/2)

**Q35.** En s'appuyant sur le code fourni , donner les valeurs de  $\beta$  et  $x_u$  . Expliquer le rôle de la fonction « linspace » et préciser son intérêt .

.....Fin .....



**Figure 10 - Diagramme de Sillen pour une solution en équilibre avec  $SO_2$  gazeux sous la pression partielle de  $2,0 \times 10^{-8}$  bar**