

Première partie : Acido basicité dans l'eau et dans le méthanol**A- Solutions aqueuses de dioxyde de soufre**

Centrale, MP, 2010

Q1. Par définition la concentration massique de SO_2 s'exprime selon : $C_m = \frac{m(\text{SO}_2)}{V}$ où $m(\text{SO}_2)$ représente la masse de SO_2 contenue dans un volume V d'air .

Par ailleurs la seule donnée est la pression partielle en SO_2 ; si ce gaz peut être assimilé à un gaz parfait elle vérifie :

$$P(\text{SO}_2) V = n(\text{SO}_2) RT \quad \text{soit} \quad \frac{n(\text{SO}_2)}{V} = \frac{P(\text{SO}_2)}{RT}$$

D'où , en introduisant la masse molaire

$$C_m = \frac{P(\text{SO}_2)}{RT} M(\text{SO}_2)$$

$$\text{A.N.} \quad M(\text{SO}_2) = 32 + 2 \cdot 16 = 64 \text{ g mol}^{-1} \quad P = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$$

$$C_m = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ g/m}^3 = 52 \text{ } \mu\text{g/m}^3$$

Concentration légèrement supérieure à celle de la norme

Q2. Il suffit d'exprimer les constantes d'acidité

$$K_{a1} = \frac{[\text{HSO}_3^-]h}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} \quad K_{a2} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}]h}{[\text{HSO}_3^-]} \quad \text{et} \quad K_1^\circ = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]/C^\circ}{P(\text{SO}_2)/P^\circ} \quad h = [\text{H}_3\text{O}^+] / C^\circ$$

D'où

$$[\text{HSO}_3^-] = \frac{K_{a1}}{h} [\text{H}_2\text{SO}_3] \quad \text{et} \quad [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{HSO}_3^-]}{h} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2} [\text{H}_2\text{SO}_3]$$

On en déduit

$$\alpha_1 = K_1^\circ C^\circ$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}K_1^\circ C^\circ}{h}$$

$$\alpha_3 = \frac{K_{a1}K_{a2}K_1^\circ C^\circ}{h^2}$$

Q3. L'espèce la plus acide (cad la plus protonée) H_2SO_3 doit être majoritaire à pH le plus faible ; en d'autres termes pour les plus petites valeurs de pH , $\log(C_1/C^\circ)$ doit avoir la valeur la plus élevée .

Inversement , pour les valeurs les plus élevées de pH , l'espèce majoritaire est SO_3^{2-} donc $\log(C_3/C^\circ)$ doit avoir la valeur la plus élevée .

Ainsi , on peut établir la correspondance :

espèce	H_2SO_3	HSO_3^-	SO_3^{2-}
Droite	c	b	a

On peut aussi revenir aux expressions précédentes :

$$\log\left(\frac{C_i}{C^\circ}\right) = \log\left(\frac{\alpha_i}{C^\circ}\right) + \log\left(\frac{P(\text{SO}_2)}{P^\circ}\right)$$

$$\log\left(\frac{C_1}{C^\circ}\right) = \log(K_1^\circ) + \log\left(\frac{P(\text{SO}_2)}{P^\circ}\right) \quad \text{indépendant de pH : droite horizontale (c)}$$

$$\log\left(\frac{C_2}{C^\circ}\right) = \log(K_1^\circ) + \log(K_{a2}) + \log\left(\frac{P(\text{SO}_2)}{P^\circ}\right) + pH \quad \text{: droite de pente 1 : (b)}$$

$$\log\left(\frac{C_3}{C^\circ}\right) = \log(K_1^\circ) + \log(K_{a2}) + \log(K_{a1}) + \log\left(\frac{P(\text{SO}_2)}{P^\circ}\right) + 2pH \quad \text{: droite de pente 2 (a)}$$

Q4. Par définition des constantes d'acidité :

pour $\text{pH} = \text{pKa}_1$ $[\text{H}_2\text{SO}_3] = [\text{HSO}_3^-]$ soit $C_1 = C_2$: **pKa1 s'identifie au pH pour lequel les droites (b) et (c) se coupent**

De même **pKa2 s'identifie au pH pour lequel les droites (a) et (b) se coupent**.

Graphiquement, on lit

$$\boxed{\text{pKa}_1 = 1,8 \quad \text{pKa}_2 = 7,2}$$

Q5. On $C_T = C_1 + C_2 + C_3$

Pour $\text{pH} < \text{pKa}_1$; l'espèce majoritaire est H_2SO_3 , et donc $C_T \approx C_1$ d'où $\log\left(\frac{C_T}{C^\circ}\right) \approx \log\left(\frac{C_1}{C^\circ}\right)$

Dans cet intervalle, on ne garde que la portion de droite (c)

De même, pour $\text{pKa}_1 < \text{pH} < \text{pKa}_2$, HSO_3^- est l'espèce majoritaire ; on ne conserve que la portion de droite (b)

pour $\text{pH} > \text{pKa}_2$, SO_3^{2-} est l'espèce majoritaire ; on ne conserve que la portion de droite (a)

Q6. $\log(h) = -\text{pH}$: la « courbe » $\log(h)$ est la droite passant par l'origine et de pente -1.

Pour l'eau en équilibre avec l'atmosphère, le dioxyde de soufre dissout est à l'origine des deux réactions



En ne considérant que la réaction prépondérante, c'est-à-dire la réaction (1), on obtient

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_3^-]$$

Ainsi le pH de l'eau pure est l'abscisse du point d'intersection de la droite (b) et de la droite représentant pH

. Graphiquement :

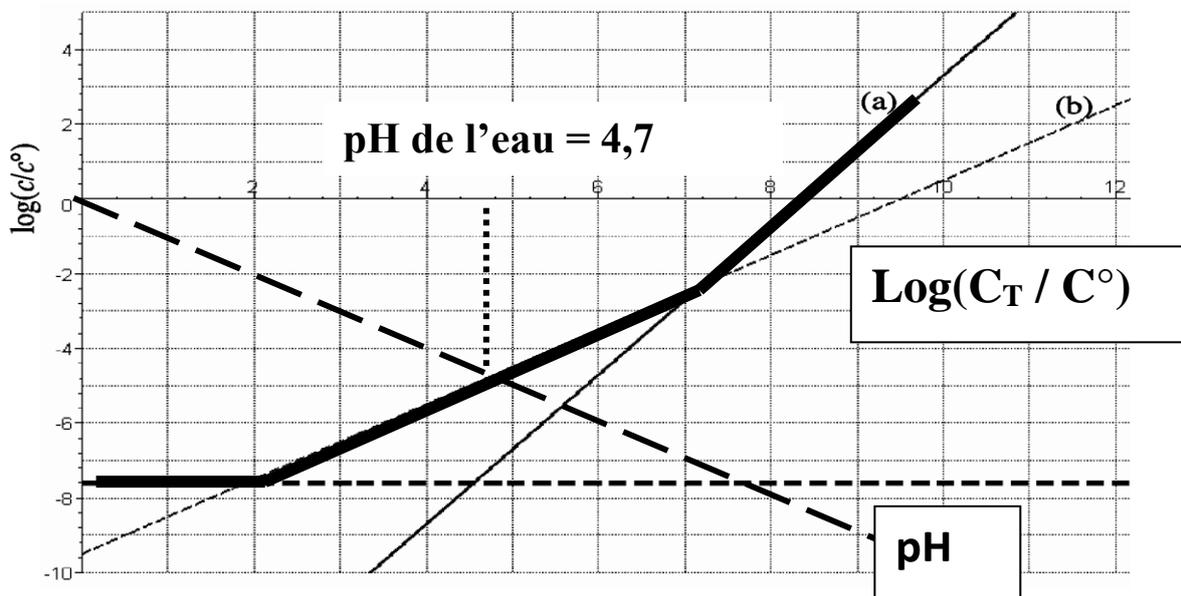
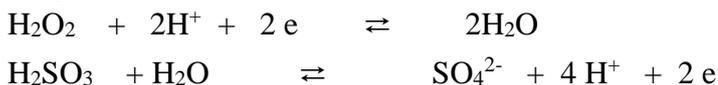


Figure 10 - Diagramme de Sillen pour une solution en équilibre avec SO_2 sous la pression partielle de $2,0 \times 10^{-8}$ bar

A ce pH on peut vérifier que la réaction (2) est bien négligeable : $\log[\text{SO}_3^{2-}]$ négligeable

Q7. L'équation bilan de la réaction redox se déduit des demi réactions électroniques associées à chaque couple redox :



La constante d'équilibre à 298 K de cette réaction vérifie $\boxed{0,06 \log K^\circ = 2 (E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2} - E^\circ_{\text{H}_2\text{SO}_3})}$

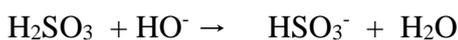
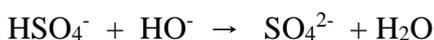
$K^\circ = 10^{53}$: la réaction est **quantitative**.

Cette réaction produit des H^+ : elle contribue à **acidifier l'eau**.

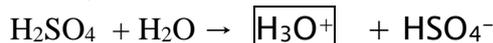
B- Titration d'un mélange d'acides

Q8. A partir du bilan des espèces présentes dans l'échantillon à doser et de l'espèce titrante utilisée, on peut écrire toutes les réactions susceptibles de se produire lorsqu'on verse la solution titrante.

Il s'agit ici de réactions acide-base dont les équations bilan s'écrivent



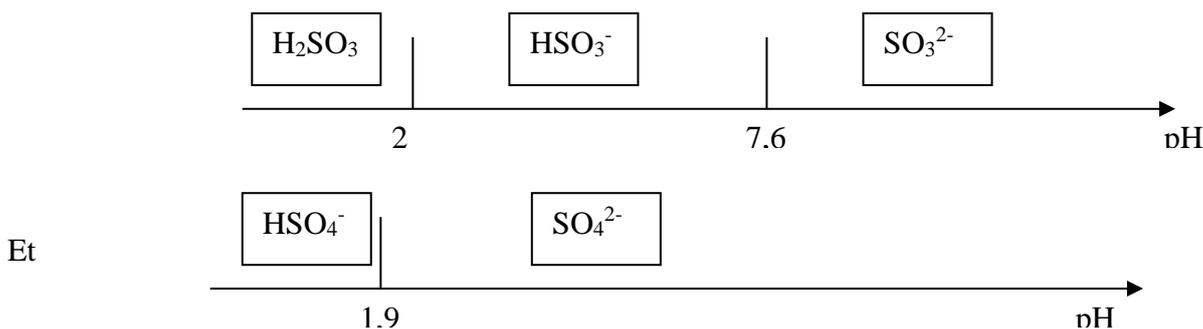
!!! La première acidité de H_2SO_4 étant forte, on a



Le problème qui se pose est de savoir quelles sont les réactions qui se sont produites au changement de couleur de l'indicateur.

Pour répondre on s'intéresse au pH de solution lors du changement de couleur et on le positionne sur les diagrammes de prédominance des deux acides.

Diagramme des domaines de prédominance des espèces



Le virage du rouge de métacrésol se produit pour un pH voisin de $\text{pK}_a = 1,7$.

A ce pH, les espèces HSO_4^- et H_2SO_3 ne sont plus prédominantes.

En d'autres termes, pour ce virage, on a dosé les deux acidités de l'acide sulfurique et la première acidité de l'acide sulfureux : les réactions (1), (2) et (3) se sont produites.

La relation à l'équivalence s'écrit :

$$n(\text{HO}^-)_{0 \rightarrow \text{VE1}} = n(\text{H}_3\text{O}^+) + n(\text{HSO}_4^-) + n(\text{H}_2\text{SO}_3)$$

$$\boxed{C_B V_{E1} = 2 C_1 V_0 + C_2 V_0}$$

Q9. Pour le dosage en présence de rouge de crésol , le changement de couleur se produit pour un pH voisin de 8,2 , valeur située dans le domaine de prédominance des espèces SO_4^{2-} et SO_3^{2-} . Par conséquent on a alors « tout » dosé : les 4 réactions se sont produites et

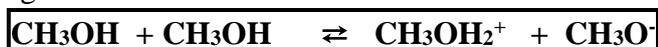
$$n(\text{HO}^-)_{0 \rightarrow \text{VE2}} = n(\text{H}_3\text{O}^+) + n(\text{HSO}_4^-) + n(\text{H}_2\text{SO}_3) + n(\text{HSO}_3^-)$$

$$\boxed{C_B V_{E2} = 2 C_1 V_0 + 2 C_2 V_0} \quad \text{ou} \quad \boxed{C_B (V_{E2} - V_{E1}) = C_2 V_0}$$

Q10. Application numérique : $\boxed{C_2 = 0,15 \text{ molL}^{-1} \text{ et } C_1 = 0,05 \text{ molL}^{-1}}$

C - Propriétés acide et basique dans le méthanol

Q11. L'autoprotolyse de l'eau modélise le transfert d'un proton entre l'eau en tant qu'acide et l'eau en tant que base ; par analogie on obtient



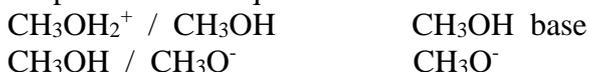
Par définition le produit d'autoprotolyse K^S est la constante d'équilibre de cette réaction :

CH_3OH_2^+ et CH_3O^- sont des solutés et CH_3OH est le solvant

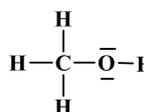
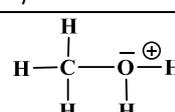
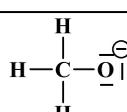
Rigoureusement : $K^S = a(\text{CH}_3\text{OH}_2^+) a(\text{CH}_3\text{O}^-)$

En se plaçant dans le cadre des solutions infiniment diluées : $\boxed{K^S = [\text{CH}_3\text{OH}_2^+] [\text{CH}_3\text{O}^-] / C^{\circ 2}}$

Couples acido-basiques



Q12. La structure de Lewis se déduit du nombre d'électrons de valence et du respect de la règle de l'octet pour C et O (impératif car C et O sont des éléments de la 2^{ème} période) . La géométrie autour d'un atome se déduit de sa structure VSEPR

	CH_3OH	CH_3OH_2^+	CH_3O^-
N_{val}	$4 + 3 + 6 + 1 = 14$	14	
N_{doublets}	7	7	
Structure de Lewis			
Structure VSEPR C et géométrie	AX_4 Géométrie tétraédrique	AX_4 Géométrie tétraédrique	AX_4 Géométrie tétraédrique
Structure VSEPR O et géométrie	AX_2E_2 Géométrie coudée	AX_3E Géométrie pyramidale	-

Q13. La fem de la pile s'exprime à partir du potentiel des deux compartiments selon : $e = E^+ - E^-$, chaque potentiel s'identifiant au potentiel redox du couple présent dans chacun des compartiments .

On se place à 298 K .

Pôle positif	Pôle négatif
$E^+ = E (AgCl / Ag)$ $AgCl_{(s)} + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ $E^+ = E^\circ(AgCl/Ag) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{C^\circ}{[Cl^-]} \right)$	$E^- = E (\ll H^+ \gg / H_2)$ $\ll H^+ \gg$ étant issu du solvant méthanol , forme protonée du solvant $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ $CH_3OH_2^+ \rightleftharpoons CH_3OH + H^+ \quad \times 2$ <hr style="width: 20%; margin: 0 auto;"/> $2CH_3OH_2^+ + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2 CH_3OH$ $E^- = E^\circ(H^+/H_2) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P^\circ [CH_3OH_2^+]^2}{P_{H_2} C^{02}} \right)$

Enfin $LiOCH_3$ et $LiCl$ étant des électrolytes forts $LiOCH_3 \rightarrow Li^+ + CH_3O^-$ $[CH_3O^-] = C$
 $LiCl \rightarrow Li^+ + Cl^-$ $[Cl^-] = C$

Et $[CH_3OH_2^+] = \frac{K^S C^{02}}{[CH_3O^-]} = \frac{K^S C^{02}}{C}$

$$e = E^\circ(AgCl/Ag) - \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{C}{C^\circ} \right) - E^\circ(H^+/H_2) - \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P^\circ}{P_{H_2}} \right) - 0,06 \log \left(\frac{K^S C^0}{C} \right)$$

$$e = E^\circ(AgCl/Ag) - E^\circ(H^+/H_2) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P_{H_2}}{P^\circ} \right) - 0,06 \log(K^S)$$

A.N. $P(H_2) = 1 \text{ bar}$ $0,986 = -0,010 - 0,06 \log(K^S)$ **$pK^S = 16,6$**

Q14. En solution aqueuse , le pH est défini par $pH = -\log (a(H_3O^+))$, H_3O^+ étant la forme protonée du solvant .

Pour le solvant CH_3OH , on a de même $pH^S = -\log (a(CH_3OH_2^+))$

Et pour une solution diluée idéale : $pH^S = -\log \left(\frac{[CH_3OH_2^+]}{C^0} \right)$

b. La neutralité suppose $[CH_3OH_2^+] = [CH_3O^-]$, soit $K^S = [CH_3OH_2^+]^2 / C^{02}$

Et **$pH^S = \frac{1}{2} pK^S = 8,3$**

c. Toujours par analogie à l'eau , l'étendue du pH correspond à $a(CH_3OH_2^+) = 1$ et $a(CH_3O^-) = 1$ soit $0 \leq pH^S \leq 16,6$

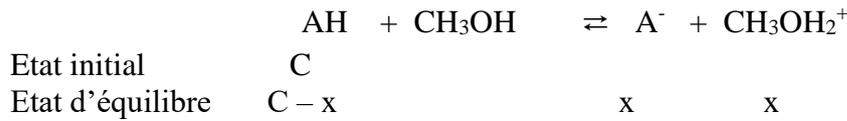
d. Par définition la constante d'acidité est la constante d'équilibre de la solvolysse acide , c'est-à-dire de la réaction :



Q15.

a) Pour déterminer le pH d'une solution d'acide AH dans le méthanol, on considère comme réaction prépondérante la réaction de solvolysse précédente.

Un bilan de matière conduit à



A l'équilibre : $K_a^S = \frac{x^2}{(C-x)C^0}$ et $\text{pH}^S = -\log(x/C^0)$

Pour $\text{pH}^S = 2,65$ et $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$, on obtient $K_a^S = \frac{10^{-2 \cdot 2,65}}{(0,01 - 10^{-2,65})}$

$$\text{pK}_a^S(\text{HNO}_3) = 2,1$$

b.) En tenant compte de la réaction de solvolysse acide et de son bilan de matière ci-dessus, la conductivité de la solution d'un acide faible s'exprime selon

$$\sigma = (\lambda_{\text{CH}_3\text{OH}_2^+}^0 + \lambda_{\text{A}^-}^0) x$$

Connaissant les valeurs des λ^0 et de la conductivité, on détermine la valeur de x que l'on reporte ensuite dans l'expression de K^S .

A.N. $x = 23 \cdot 10^{-3} / (1,46 \cdot 10^{-2} + 0,47 \cdot 10^{-2}) = 1,19 \text{ molm}^{-3} = 1,19 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ $K^S = 1,61 \cdot 10^{-4}$

$$\text{pK}_a^S(\text{acide picrique}) = 3,8$$

c) On observe que dans le méthanol l'acide nitrique est plus fort que l'acide picrique mais que l'acide nitrique n'est pas un acide fort comme dans l'eau : la réaction de solvolysse acide n'est pas totale. En d'autres termes, la réaction entre l'acide nitrique et le méthanol (base) est moins favorisée qu'avec l'eau (base), ainsi, on peut dire que

Le méthanol est une base moins forte que l'eau

Et par conséquent **le nivellement des acides sera moins marqué dans le méthanol.**

Deuxième partie : description thermodynamique de mélanges

D- mélange eau-Propan-1-ol

Q16. Courbes C1 et C4 : courbe d'ébullition courbes C2 et C3 ; courbe de rosée

Composition du système dans les différents domaines

D1 : 1 phase liquide (eau, propan-1-ol)

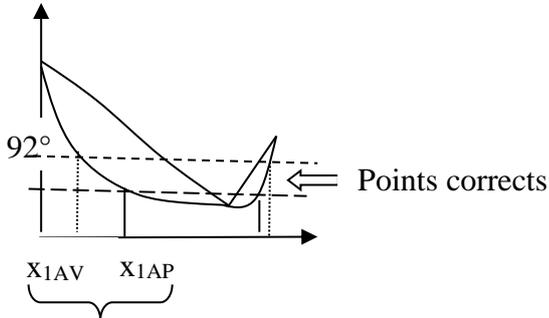
D2 et D4 : 1 phase liquide (eau, propan-1-ol) et 1 phase vapeur (eau, propan-1-ol)

D3 : 1 phase vapeur (eau, propan-1-ol)

Q17. Théorème de l'horizontale ; la composition de la phase liquide est donnée par l'abscisse du point de la courbe d'ébullition .

Cependant si on trace l'horizontale $\theta = 92^\circ\text{C}$, elle a deux points d'intersection avec la courbe d'ébullition. Par ailleurs , après séchage l'eau « perdue » par le film photographique se retrouve dans le mélange .Il faut donc que x (eau ,après séchage) $>$ x (eau , avant séchage) soit x_1 (après séchage) $<$ x_1 (avant séchage)

Les points à retenir ont alors pour coordonnées (x_{1AV} , 92°C) et (x_{1AP} , 90°C) avec $x_{1AP} < x_{1AV}$

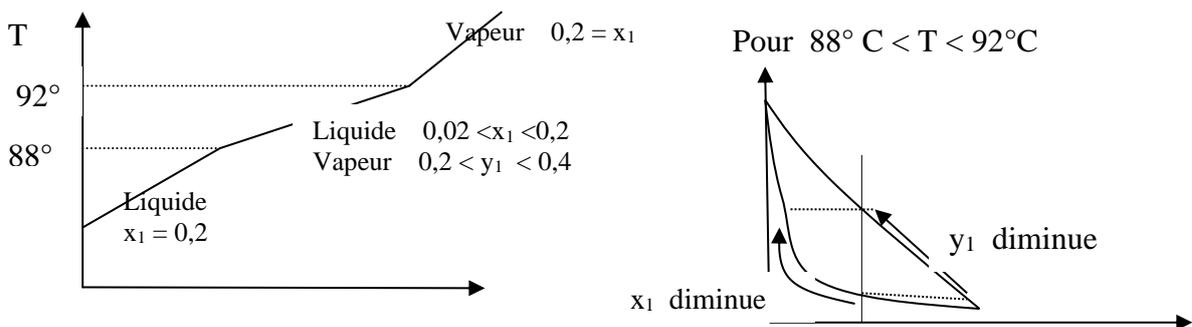


Conclusion : on lit sur le graphe

$$x_{1AV} = 0,875 \quad x_{1AP} = 0,80$$

Points qui ne vérifient pas la condition

Q18. Les phénomènes observés peuvent être associés à une courbe d'analyse thermique :



Q19 . En premier lieu on détermine la fraction molaire :

Eau : $545,5 / 18 = 30,3$ moles Propanol P₁ $454,5 / 60 = 7,6$ mole et $x_1 = 0,20$

Nombre total de moles $n = 37,9$ moles

Le point représentatif du système de coordonnées (0,2 ; 90°C) se trouve dans le domaine D2 : il y a coexistence d' une phase liquide et d'une phase vapeur de composition respectives $x_1 = 0,05$ et $y_1 = 0,3$

Par application du théorème des moments chimiques , on obtient $(0,3 - 0,05) n^l = (0,3 - 0,2)n$
Soit $m_l = 0,4 n$

Finalement

$n^l = 15,2$ moles	: $n_{\text{eau}}^l = 0,95 * 15,2 = 14,4$	$n_{P_1}^l = 0,05 * 15,2 = 0,8$	masse (liquide) = 307,2 g
$n^v = 22,7$ moles	$n_{\text{eau}}^v = 0,7 * 22,7 = 15,9$	$n_{P_1}^v = 0,3 * 22,7 = 6,8$	masse (vapeur) = 694,2 g

E- Mélange eau-saccharose

Q20. On a :

$$\mu_e^l = \mu_e^{*l} + RT \ln a_e^l \quad \text{et} \quad \mu_e^g = \mu_e^{0g} + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right)$$

Q21. Les hypothèses du modèle du gaz parfait sont :

- pas d'interaction entre les entités gazeuses du fait de la très distance qui les sépare .
- entités gazeuses assimilées à des entités ponctuelles
- isotropie de la distribution des vitesses

Q22. A l'équilibre , il y a égalité entre les potentiels dans les différentes phases pour chaque espèce .
Ainsi si on considère un système uniquement constitué d'eau :

$$\mu_e^{*l} = \mu_e^{*g} \quad \text{soit} \quad \mu_e^{*l} = \mu_e^{0g} + RT \ln \left(\frac{P_e^*}{P^0} \right)$$

Et pour le système considéré (mélange liquide eau-saccharose et eau vapeur)

$$\mu_e^l = \mu_e^g \quad \text{soit} \quad \mu_e^{*l} + RT \ln a_e^l = \mu_e^{0g} + RT \ln \left(\frac{P_e}{P^0} \right)$$

Q23. Dans un mélange idéal toutes les espèces se comportent comme si elles étaient pures .

Une condition pour que ceci soit vérifié dans le cas d'un mélange binaire (A,B) est que les interactions entre deux entités différentes (A et B) soient analogues aux interactions entre deux entités identiques (A-A ou B-B) .

Q24 . En reportant l'expression de μ_e^{*l} dans la deuxième relation , il vient

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

Soit

$$\boxed{P_e^* a_e^l = P_e}$$

Etude de l'élévation de la température

Q25 . Le coefficient γ_e doit vérifier $\lim_{x_e \rightarrow 1} \gamma_e = 1$

On a $\lim_{x_e \rightarrow 1} \gamma_e = \lim_{x_e \rightarrow 1} \exp [\alpha(1 - x_e)^2] = \exp (0) = 1$: la condition est bien vérifiée .

Q26 . L'identité relative à la fonction G et appliquée au mélange liquide

$$dG = -S dT + V dP + \mu_e^l dn_e + \mu_S^l dn_S$$

D'autre part la relation d'Euler s'écrit $G = n_e \mu_e^l + n_S \mu_S^l$

Par différenciation : $dG = dG = n_e d\mu_e^l + \mu_e^l dn_e + n_S d\mu_S^l + \mu_S^l dn_S$

Par identification des deux expressions de dG : $-SdT + VdP = n_e d\mu_e^l + n_S d\mu_S^l$

Enfin à T et P fixées : $0 = n_e d\mu_e^l + n_S d\mu_S^l$ ou $\frac{n_e d\mu_e^l + n_S d\mu_S^l}{n_e + n_S} = 0$ soit $x_e d\mu_e^l + x_S d\mu_S^l = 0$

Q27 . A T fixée $d\mu_e^l = RT d \ln a_e^l = RT d \ln (\gamma_e x_e) = RT d \ln (\gamma_e) + RT d \ln x_e = RT \left[\frac{d\gamma_e}{\gamma_e} + \frac{dx_e}{x_e} \right]$

De même : $d\mu_S^l = RT \left[\frac{d\gamma_S}{\gamma_S} + \frac{dx_S}{x_S} \right]$

Alors $x_e d\mu_e^l + x_S d\mu_S^l = 0 \Leftrightarrow x_e \left(\frac{d\gamma_e}{\gamma_e} + \frac{dx_e}{x_e} \right) + x_S \left(\frac{d\gamma_S}{\gamma_S} + \frac{dx_S}{x_S} \right) = 0$

Or $x_e + x_S = 1$: $dx_e + dx_S = 0$ ou $dx_e = -dx_S$ Ainsi $x_e \frac{d\gamma_e}{\gamma_e} = -x_S \frac{d\gamma_S}{\gamma_S}$

Et d'autre part :

$$d\gamma_e = d(\exp[\alpha(1-x_e)^2]) = -2\alpha(1-x_e)\exp[\alpha(1-x_e)^2]dx_e = -2\alpha(1-x_e)\gamma_e dx_e$$

$$d\gamma_S = -2\alpha_S(1-x_S)\exp[\alpha(1-x_S)^2]dx_S = -2\alpha_S(1-x_S)\gamma_S dx_S$$

On obtient : $x_e \frac{-2\alpha(1-x_e)\gamma_e}{\gamma_e} dx_e = x_S \frac{2\alpha_S(1-x_S)\gamma_S}{\gamma_S} dx_S$
 $-\alpha(1-x_e)x_e dx_e = \alpha_S(1-x_S)x_S dx_S$

On introduit $x_S = 1 - x_e$ et $dx_e = -dx_S$, il vient $\alpha = \alpha_S$

Q28. La relation établie à la question Q24 : $P_e^* a_e^l = P_e$ se réécrit

$$P_e^* \gamma_e x_e = P_e$$

$$\gamma_e x_e = \frac{P_e}{P_e^*}$$

$$\exp[\alpha(1-x_e)^2] x_e = \frac{P_e}{P_e^*}$$

On introduit T_0 la température de vaporisation de l'eau pure ($T_0 = 100^\circ\text{C}$ ou 373 K) , d'après le modèle d'Antoine :

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

On retrouve l'expression donnée dans l'énoncé :

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

Q29. L'application de la fonction Ln à l'égalité précédente conduit à

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

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

$$\alpha(1-x_e)^2 + \text{Ln}x_e = B\left(\frac{T - T_0}{(T_0 + C)(T + C)}\right)$$

En introduisant l'approximation $(T_0 + C)(T + C) \approx (T_0 + C)^2$:

$$T - T_0 = \frac{(T_0 + C)^2}{B} [\alpha(1-x_e)^2 + \text{Ln}x_e]$$

Application numérique

Il faut au préalable convertir la fraction massique du saccharose en fraction molaire de l'eau :

$$x_e = \frac{n_e}{n_e + n_S} = \frac{1}{1 + \frac{n_S}{n_e}} = \frac{1}{1 + \frac{m_S M_e}{m_e M_S}} = \frac{1}{1 + \frac{w_S M_e}{w_e M_S}} = \frac{1}{1 + \frac{w_S M_e}{(1 - w_S) M_S}}$$

Composition en masse En saccharose	Fraction molaire En eau x_e	T - T ₀
5 %	0,99	- 0,61
30 %	0,98	- 1,16
50 %	0,95	- 2,39
80 %	0,83	- 1,43

Q30. En se reportant sur la figure 4-1 , on constate une bonne adéquation modèle -résultats expérimentaux pour $w_S < 0,70$.

Pour $w_S > 0,70$, l'écart important entre modèle et expérience montre que la description du mélange eau-saccharose n'est pas correcte : le mélange ne peut pas être décrit par un mélange homogène de fraction molaire x_e en eau ou x_S en saccharose d'où la suite

Etude de la solubilité du saccharose dans l'eau

Q31 . En appliquant la relation d'Euler au mélange liquide

$$G_{\text{mélange}} = n_e \mu_e^l + n_S \mu_S^l$$

$$G_{\text{mélange}} = n_e (\mu_e^{*l} + RT \ln a_e^l) + n_S (\mu_S^{*l} + RT \ln a_S^l)$$

L'enthalpie libre de mélange peut alors se re-exprimer selon :

$$\Delta_{\text{mél}} G = n_e (\mu_e^{*l} + RT \ln a_e^l) + n_S (\mu_S^{*l} + RT \ln a_S^l) - n_e \mu_e^{*l} - n_S \mu_S^{*l}$$

$$\Delta_{\text{mél}} G = n_e (RT \ln a_e^l) + n_S (RT \ln a_S^l)$$

On introduit $a_e^l = \gamma_e^l x_e = \exp [\alpha(1 - x_e)^2] x_e$ et $a_S^l = \gamma_S^l x_S = \exp [\alpha(1 - x_S)^2] x_S$

$$\Delta_{\text{mél}} G = n_e (RT \ln x_e) + n_S (RT \ln x_S) + RT [n_e \alpha(1 - x_e)^2 + n_S \alpha(1 - x_S)^2]$$

$$x_e + x_S = 1$$

$$\Delta_{\text{mél}} G = n_e (RT \ln x_e) + n_S (RT \ln x_S) + RT [n_e \alpha(1 - x_e)^2 + n_S \alpha(x_e)^2]$$

$$\Delta_{\text{mél}} G = n_e (RT \ln x_e) + n_S (RT \ln x_S) + RT [n_e \alpha(x_S)^2 + n_S \alpha(x_e)^2]$$

$$\Delta_{\text{mél}} G = n_e (RT \ln x_e) + n_S (RT \ln x_S) + RT \alpha [x_e (n_e + n_S)(x_S)^2 + x_S (n_e + n_S)(x_e)^2]$$

$$\Delta_{\text{mél}} G = n_e (RT \ln x_e) + n_S (RT \ln x_S) + RT \alpha x_e x_S (n_e + n_S) [x_S + x_e]$$

$$\Delta_{\text{mél}} G = n_e (RT \ln x_e) + n_S (RT \ln x_S) + RT \alpha (n_e + n_S) x_e x_S$$

On en déduit $\boxed{g_0 = \frac{\Delta_{\text{mél}} G}{nRT} = x_e \ln x_e + x_S \ln x_S + \alpha x_e x_S}$ ou

$$\boxed{g_0 = \frac{\Delta_{\text{mél}} G}{nRT} = x_e \ln x_e + (1 - x_e) \ln x_e + \alpha x_e (1 - x_e)}$$

$\Delta_m G$ s'exprime en J , nRT s'exprime en mol(JK⁻¹mol⁻¹) K = J :

g₀ n'a pas de dimension

La réponse à cette question est donnée dans le code Python : « g₀ adimensionnée »....

Q32. x_u est la fraction molaire correspondant à la quantité maximale que l'on peut dissoudre .

Le terme introduit doit un terme déstabilisant , c'est-à-dire un terme contribuant à augmenter l'enthalpie libre du système , donc $\beta > 0$

Q33. Il n'est pas possible que la fonction g évolue vers des valeurs tendant vers l'infini : la description proposée ne peut pas refléter la réalité . Autrement dit , le système ne peut pas exister en tant que mélange homogène et par conséquent il va se séparer en deux phases (démixtion)

Sur la figure 4.2 , on détermine en abscisse la valeur maximale de la fraction d'eau : $x_u = 0,9$ et on la convertit en fraction massique en saccharose :

$$w_s = \frac{m_s}{m_e + m_s} = \frac{x_s M_s}{x_e M_e + x_s M_s} = \frac{(1-x_e) M_s}{x_e M_e + (1-x_e) M_s}$$

$w_s = 0,68$

Sur la figure 4-1 , cette fraction massique correspond à $t = 20^\circ\text{C}$

Q34. La solubilité augmentant avec la température , la solubilisation est une transformation **endothermique**

Q35. Sur le code défini , on trouve l'expression de g et alors on lit $b = 1.3 \text{ e-}3 = 1.3 \cdot 10^{-3}$, $x_u = 0,9$.
La fonction linspace permet de créer un tableau à une dimension contenant les valeurs de la fraction molaire en eau .

L'interet est que l'on peut faire des opérations sur ces tableaux .