

PC* 2024 / 2025

*BelleVue***Devoir 1 à rendre le 9 Octobre****Exercice 1**

Les boissons rafraîchissantes sans alcool (BRSA) désignent généralement les boissons élaborées à partir d'eau, de sucre, de dioxyde de carbone et de plantes aromatiques (mais on y trouve aussi les eaux minérales). De nombreuses marques existent sur ce marché très concurrentiel où chaque consommateur peut satisfaire ses goûts alors que pour le chimiste la plupart des produits proposés présentent des caractéristiques analogues.

Les sodas se composent de 90 à 99 % d'eau. L'eau utilisée est exclusivement de l'eau de source ou de l'eau de distribution, qui subiront chacune un traitement approprié. [...] Ces eaux contiennent une certaine quantité d'oxygène et c'est la raison pour laquelle elles sont purgées lors de leur préparation.

L'eau gazéifiée peut être assimilée à une eau dans laquelle s'est dissous naturellement ou artificiellement du dioxyde de carbone.

Le gaz carbonique ou CO_2 remplit plusieurs fonctions. Il contribue à étancher la soif, renforce l'arôme et prolonge la durée de conservation. Il réduit également la présence potentielle d'autres gaz dans la boisson. La plupart de nos sodas contiennent 5 à 8 g de CO_2 par litre. Le CO_2 est amené sous forme liquide et est stocké sous pression à température peu élevée. Avant utilisation, il est gazéifié dans un échangeur thermique." "Utilisés pour donner un goût acide aux aliments et pour jouer le rôle de conservateur, certains acidifiants agissent également comme des stabilisants, renforcent l'action des antioxydants ou des émulsifiants ou contribuent à préserver la couleur des aliments. L'acide citrique et l'acide phosphorique sont les deux acidifiants les plus fréquemment ajoutés aux soft-drinks. L'acide phosphorique (E338) donne au Coca-Cola sa saveur corsée et renforce l'arôme d'autres boissons. Il se trouve à l'état naturel sous forme de phosphates dans de nombreux aliments (poissons, oeufs, viandes, fromages, etc.). C'est une source de phosphore, un élément minéral essentiel qui entre dans la composition de nos os et nos cellules."

Par ailleurs, l'acide phosphorique est essentiellement produit par attaque à l'acide sulfurique de minerais calciques phosphatés tels que les fluorapatites $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

De façon simplifiée, l'équation de réaction peut s'écrire :

**Données :**

Constantes d'acidité à 298 K :

$K_{a1} (\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 10^{-2,1}$; $K_{a2} (\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 10^{-7,2}$; $K_{a3} (\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 10^{-12,1}$

$K_{a1}' (\text{CO}_{2(\text{aq})}/\text{HCO}_3^-) = 10^{-6,4}$; $K_{a2}' (\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-10,3}$

Acide sulfurique : 1ère acidité forte, $K_a (\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-2,0}$

Zones de virage d'indicateurs colorés : hélianthine $3,1 < \text{pH} < 4,4$; phénolphtaléine $8,3 < \text{pH} < 10$

Produits de solubilité à 298 K ; $K_{s1} (\text{CaSO}_4) = 10^{-4,6}$; $K_{s2} (\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 10^{-26}$

Dosage pH-métrique de l'acide phosphorique dans une boisson au cola

Les boissons au cola contenant de l'acide phosphorique donnent souvent lieu à des dosages pH-métriques lors de séances illustrant le contrôle qualité

On dispose du protocole international suivant :

"- *Standardisation of sodium hydroxide solution :*

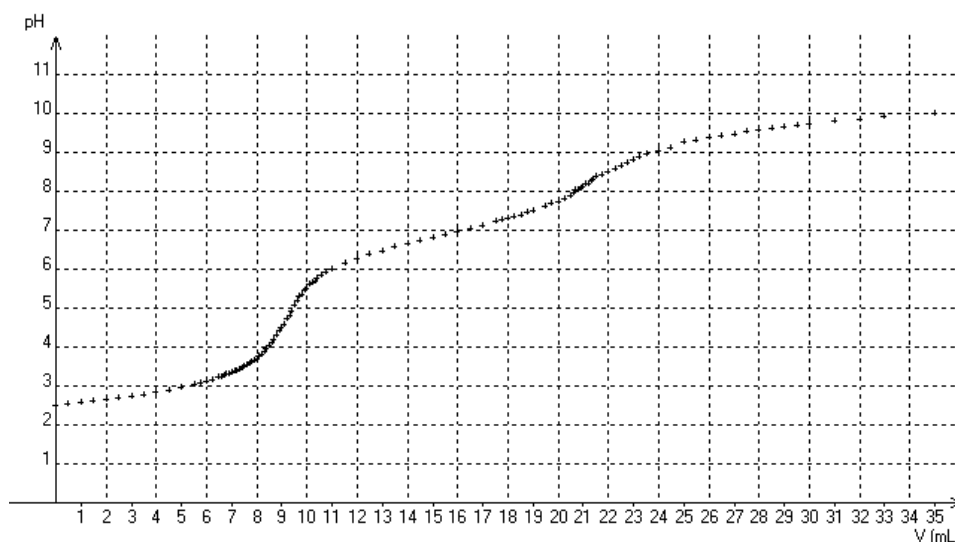
Weigh accurately about 100 mg potassium hydrogen phthalate on an analytical balance, transfer it to a glass beaker and dissolve it in ca. 50 mL water that has been boiled and allowed to cool. Put a glass and reference electrode into

the solution. Stir the mixture and titrate with 0.05 mol/L sodium hydroxide solution. Titrate with 0.1 mL increments around the equivalent point.

- Sample preparation :

Take about 150 mL soda in a round bottomed flask of 250 mL, equipped with a reflux condenser, and heat the flask for 2 hours. After cooling, pipette 100 mL refluxed Coca Cola into a beaker and place a glass and a reference electrode in the solution. Stir the mixture and titrate with 0.050 mol/L sodium hydroxide solution until the first equivalent point. Titrate far enough to measure two S – shapes. Titrate with 0.1 mL increments around the equivalent points."

La courbe obtenue en suivant ce protocole, pour le dosage de 100 mL de boisson par une solution de soude à $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ est représentée ci-dessous :



Titrage de 100 mL de boisson par la soude à $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$

Q1- Pourquoi faut-il étalonner les solutions de soude destinées aux titrages acido-basiques des acides faibles ? Répondre succinctement.

Q2- Quel est le rôle de chaque électrode utilisée pour un dosage pH-métrique (on rappelle que ces électrodes sont souvent combinées à l'intérieur d'un seul corps) ? Quelle opération préalable aux titrages pH-métriques n'est pas rappelée ici ?

Q3- En exploitant le premier saut de pH ($V_{\text{eq}} = 9,4 \text{ mL}$), évaluer la concentration en acide phosphorique dans la boisson.

Q4- Si l'acide phosphorique était le seul acide dosé, quelle valeur attendrait-on pour le deuxième volume à l'équivalence ?

Q5- Si le dégazage a été effectué de manière à atteindre l'équilibre thermodynamique à 298 K, quelle influence quantitative a la présence de $\text{CO}_2 (\text{aq})$ sur les volumes aux équivalences ?

Obtention de l'acide phosphorique en séance de travaux pratiques

Un protocole opératoire réalisable pour obtenir de l'acide phosphorique est le suivant :

" Dans un bécher de 600 mL, introduire 300 mL d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et ajouter petit à petit sous agitation 15,5 g de phosphate tricalcique. Après une quinzaine de minutes, filtrer, récupérer le filtrat et laver le précipité à l'eau distillée. Sécher à l'étuve à 50°C pendant 30 min. Peser.

Prélever 10 mL du filtrat précédent et diluer 10 fois. À l'aide des indicateurs hélianthine et phénolphthaléine, réaliser des dosages concordants de 20,0 mL de la solution obtenue par de la soude à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$."

Expérimentalement, le précipité est un solide blanc et les volumes obtenus aux équivalences lors des dosages sont $V_{e1} = 8,6 \text{ mL}$ pour le virage de l'hélianthine et $V_{e2} = 14,4 \text{ mL}$ pour le virage de la phénolphtaléine.

Q6-Lors du dosage, écrire le(s) équation(s) de réaction traduisant la transformation jusqu'au virage de l'hélianthine. Meme question pour la phénolphtaléine .

Q7-On définit le rendement en acide comme la quantité de matière de H^+ produite rapporté à la quantité de matière de H^+ initial ce qui donne la formule suivante :

$$r = [3.n_{\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ formé}}] / [2.n_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ initial}}]$$

où $n_{\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ formé}}$ représente la quantité de matière d'acide phosphorique obtenue

et $n_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ initial}}$ la quantité de matière d'acide sulfurique utilisée

Montrer que la quantité d'acide sulfurique de départ n'a pas besoin d'être connue précisément pour évaluer le rendement ainsi défini ; calculer ce rendement.

Exercice 2 : Formation anthropique des oxydes d'azote NOx

Les oxydes d'azote NOx sont principalement formés lors de la combustion des hydrocarbures, par exemple dans les moteurs. Lorsque la température excède 1400°C , le diazote et le dioxygène s'atomisent et se combinent pour former du monoxyde d'azote NO. Plus la température dans le moteur est élevée, plus la production du monoxyde d'azote NO sera importante. Les hydrocarbures naturels, comme ceux présents dans le biodiesel, comportent une quantité non négligeable de composés insaturés qui ont des températures de flamme plus élevées que leurs homologues saturés. La température dans le moteur est alors plus haute, ce qui induit une plus grande production d'oxydes d'azote NOx. Nous allons nous intéresser à l'origine de cette différence de température de flamme.

Les enthalpies standard de combustion $\Delta_c H^\circ$ et de vaporisation $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ pour différents hydrocarbures et leurs alcènes correspondants sont données dans la Table 1.

Nombre d'atomes de carbone n	5	6	7	8
$\Delta_c H^\circ$ (alcane $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)	-3509	-4160	-4817	-5470
$\Delta_c H^\circ$ (alc-1-ène C_nH_{2n})	-3350	-4003	-4657	-5313
$\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ (alcane $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)	26,4	31,6	36,5	41,5
$\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ (alc-1-ène C_nH_{2n})	25,5	30,6	35,7	40,3

TABLE 1 – Enthalpies standard de combustion et de vaporisation d'alcane et d'alc-1-ènes correspondants pour des nombres croissants d'atomes de carbone. Les enthalpies sont tabulées à 298 K et exprimées en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Tous les hydrocarbures sont à l'état liquide.

A.I.1. Donner l'équation de réaction de combustion complète de l'alcane $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ et celle de l'alc-1-ène C_nH_{2n} . On écrira cette équation pour un équivalent d'hydrocarbure.

On rappelle que la combustion complète est la réaction entre un hydrocarbure et le dioxygène gazeux pour former de l'eau liquide et du dioxyde de carbone gazeux.

On notera $\Delta_c(n)$, la différence entre les enthalpies standard de combustion :

$$\Delta_c(n) = \Delta_c H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n}) - \Delta_c H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n+2})$$

A.I.2. Calculer la différence $\Delta_c(n)$ pour les différentes valeurs de n de la Table 1. Commenter ces valeurs.

A.I.3. Exprimer la différence $\Delta_c(n)$ en fonction des enthalpies standard de dissociation de liaison $D(\text{C-H})$, $D(\text{C=C})$, $D(\text{C-C})$ et $D(\text{H-H})$, des enthalpies standard de vaporisation de l'alc-1-ène $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n})$ et de l'alcane $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n+2})$ et de l'enthalpie standard de formation de l'eau liquide $\Delta_fH^\circ(\text{H}_2\text{O(l)})$.

A.I.4. Indiquer les interactions existant au niveau moléculaire entre les molécules d'alcane, ou entre les molécules d'alcène. Comparer les valeurs des enthalpies standard de vaporisation pour un même nombre d'atomes de carbone n et lorsque la longueur de la chaîne n augmente. Justifier les différences observées.

On supposera dans la suite que les enthalpies standard de vaporisation de l'alcane et de l'alcène pour le même nombre d'atomes de carbone n sont égales.

A.I.5. Simplifier alors l'expression de la différence $\Delta_c(n)$ obtenue à la question A.I.3 et justifier que $\Delta_c(n)$ est indépendante de n .

A.I.6. Calculer la valeur numérique de la différence Δ_c à partir des données fournies en Annexe. Comparer au résultat de la question A.I.2.

Exercice 3 : Interaction de déplétion

Dans tout le problème, on s'intéresse à des quantités particulières, ou moléculaires, et non molaires. On considérera donc un système thermodynamique Ω en contact avec un thermostat de température T , un barostat de pression P et contenant N particules. L'enthalpie libre de Ω est alors une fonction $G(T, P, N)$.

On note k_B la constante de BOLTZMANN, telle que : $k_B = \frac{R}{N_A}$, soit $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ avec :

- $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, la constante des gaz parfaits ;
- $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, la constante d'AVOGADRO.

On pose : $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

Dans tout l'énoncé, on se placera dans les conditions ambiantes de température et pression, soit : $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 300 \text{ K}$.

1.1 Potentiel chimique d'un soluté non chargé en solution – Pression osmotique

Q. 3.1. Exprimer la différentielle totale de l'enthalpie libre $G(T, P, N)$ du système Ω .

Q.3. 2. En déduire l'expression du potentiel chimique $\mu(T, P, N)$.

Q.3. 3. Pour un corps pur, le potentiel chimique $\mu(T, P)$ ne dépend que des variables intensives T et P . On note $v(T, P)$ le volume particulaire.

Exprimer, en le justifiant, $\left(\frac{\partial \mu(T, P)}{\partial P}\right)_T$ en fonction de $v(T, P)$.

On considère maintenant un système composé de deux constituants, l'un S très majoritaire, le solvant, et l'autre très minoritaire, le soluté. On appelle N_S et N le nombre de particules de solvant et de soluté, respectivement. On se place à température et pression constantes, de sorte que la fonction thermodynamique pertinente est l'enthalpie libre : $G(T, P, N_S, N)$

On appellera μ_S le potentiel chimique du solvant et μ le potentiel chimique du soluté.

Q.3. 4. L'expression du potentiel chimique $\mu(T, P, N, N_S)$ d'un soluté en solution à la température T , à la pression P et à la concentration $c = \frac{N}{V}$, où N est le nombre de particules de soluté et V le volume accessible au soluté, est :

$$\mu(T, P, N, N_S) = \mu^*(T, P) + k_B T \ln \frac{c}{c^\circ}$$

où $\mu^*(T, P)$ est le potentiel chimique de référence d'un soluté à la température T , à la pression P et à la concentration particulaire de référence c° . On prendra dans la suite $c^\circ = 1 \text{ } \mu\text{m}^{-3}$.

Préciser dans quelle(s) condition(s) cette expression est valide.

Soit $G_0(T, P, N_S) = G(T, P, N_S, N = 0)$, l'enthalpie libre du système pur, en l'absence de soluté. Dans ce cas correspondant au solvant pur, on appelle aussi $v_S(T, P)$ le volume par particule de solvant à T et P donnés.

Q. 3.5. Exprimer le potentiel chimique de référence, $\mu_S^*(T, P)$ du solvant pur en fonction de $G_0(T, P, N_S)$.

Q.3. 6. Exprimer le volume total du solvant pur $V_S(T, P, N_S)$ en fonction de N_S et $v_S(T, P)$.

Q. 3.7. En supposant que lorsque l'on ajoute du soluté, la variation de volume accessible au soluté est négligeable (c'est-à-dire que l'on supposera V comme une constante), montrer que l'enthalpie libre du système s'exprime comme :

$$G(T, P, N_S, N) = G_0(T, P, N_S) + \mu^*(T, P) N + k_B T \left(N \ln \frac{N}{c^\circ V} - N \right)$$

On pourra utiliser la propriété suivante de la dérivée f' d'une fonction f dérivable :

$$f(y) = f(0) + \int_0^y f'(x) dx$$

Q. 3.8. Dans le cas général où la totalité du volume occupé par le solvant est accessible au soluté, $V = V_S(T, P, N_S)$, déduire que le potentiel chimique du solvant, $\mu_S(T, P, N_S, N)$, en présence de soluté s'exprime comme :

$$\mu_S(T, P, N_S, N) = \mu_S^*(T, P) - k_B T \frac{N}{N_S}$$

Q.3. 9. Montrer alors que le potentiel chimique du solvant en présence de soluté, $\mu_S(T, P, N_S, N)$, est égal au potentiel chimique du solvant pur, $\mu_S^*[T, P - \Pi(T, P, N_S, N)]$, avec :

$$\Pi(T, P, N_S, N) = k_B T c$$

en posant $c = \frac{N}{V_S(T, P, N_S)}$ la concentration en soluté. Π est appelée la pression osmotique du système. On

supposera que $\Pi(T, P, N_S, N) \ll P$.

Q. 3.10. Que vaut la pression osmotique pour une solution de polymères de concentration $c = 1/(120 \text{ nm})^3$ à la température $T = 300 \text{ K}$.

Conclusion

Pour une solution contenant une concentration c de soluté, exprimée en nombre de particules de soluté par unité de volume, maintenue à température T et pression P , le potentiel chimique du solvant est identique au potentiel chimique du solvant pur à une pression $P - \Pi$, $\mu_S^*(P - \Pi)$, où Π est appelée pression osmotique et est égale dans la limite des fortes dilutions à :

$$\Pi(T, P, N_S, N) = k_B T c$$

1.2 Interaction de déplétion

Dans cette partie, on s'intéresse au comportement de deux plaques parallèles plongées dans une solution de polymères, voir *FIGURE 1*.

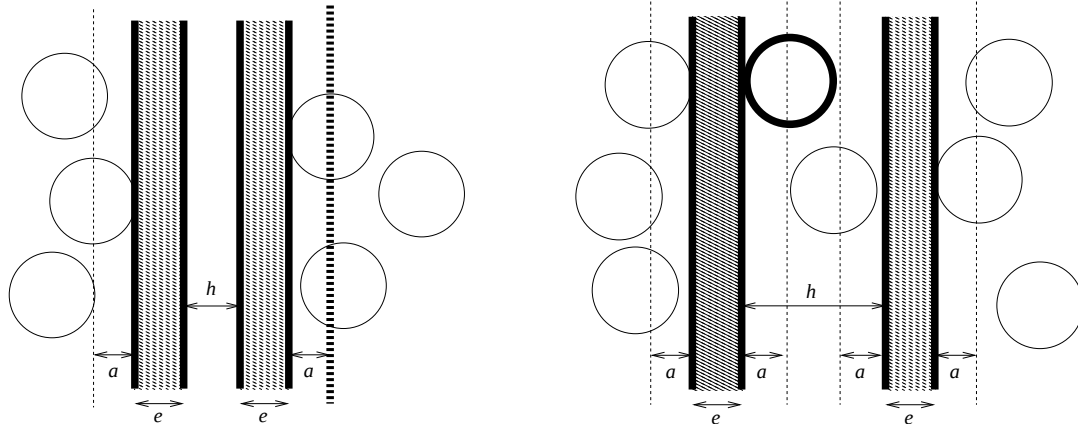


FIGURE 1 – Diagramme représentant deux plaques semi-infinies parallèles (rectangles hachurés) plongées dans une solution contenant des polymères modélisés par des sphères de rayon a (cercles en traits pleins). Les traits pointillés délimitent le volume exclu pour les polymères. Gauche : cas où la distance h entre les plaques est inférieure à $2a$, $h < 2a$. Droite : cas où $h > 2a$.

Les polymères sont modélisés par des sphères de rayon a et considérés comme un soluté suffisamment dilué pour que les hypothèses faites dans la partie 1.1 restent valables. Les deux plaques ont une épaisseur e et une surface latérale Σ . Les dimensions transverses des plaques sont très grandes de sorte que l'on pourra considérer celles-ci comme semi-infinies. Les polymères, de taille beaucoup plus grande que le solvant, ne peuvent pas pénétrer à l'intérieur des plaques, de sorte qu'il y a un volume totalement exclu de polymères, ou zone de déplétion, voir *FIGURE 1*. On notera V_{exc} ce volume exclu. On gardera les notations de la partie précédente. On s'intéresse ici aux conséquences de ce volume exclu.

Q.3.11. Justifier à partir des résultats de la partie 1.1, que l'enthalpie libre du système pour une position des plaques fixée est :

$$G(T, P, N_S, N, h) = G_0(T, P, N_S) + \mu^*(T, P) N + k_B T \left(N \ln \frac{N}{c^\circ [V_S(T, P, N_S) - V_{exc}(h)]} - N \right)$$

Q.3.12. On suppose le volume exclu beaucoup plus faible que le volume total de la solution. Montrer que, dans cette limite, l'enthalpie libre du système peut être approximée par :

$$G(T, P, N_S, N, h) \approx G_0(T, P, N_S) + \mu^*(T, P) N + k_B T \left(N \ln \frac{c}{c^\circ} - N \right) + k_B T c V_{exc}(h)$$

Q.3.13. Déterminer le volume exclu V_{exc} à partir des grandeurs géométriques du système. Il pourra être utile de considérer séparément les cas $h < 2a$ et $h > 2a$.

Q.3.14. On définit G_∞ comme l'enthalpie libre du système lorsque les plaques sont « très éloignées » (dans la limite $h \rightarrow \infty$). Montrer que :

$$G(T, P, N_S, N, h) = \begin{cases} G_\infty & \text{si } h > 2a \\ G_\infty + k_B T c (h - 2a) \Sigma & \text{si } h < 2a \end{cases}$$

Q.3.15. Tracer l'enthalpie libre du système en fonction de h .

Q.3.16. Cette interaction entre les plaques est-elle attractive ou répulsive ? Justifier. On appelle cette interaction l'interaction de déplétion.

Indication : Pour un système thermodynamique, la condition d'évolution spontanée s'écrit $dG < 0$

Q.3.17. Lors d'une transformation réversible entre deux distances h_1 et h_2 , le travail fourni aux plaques par la solution s'exprime comme : $W_{\text{fourni}} = -W_{\text{reçu}} = G(T, P, N_S, N, h_1) - G(T, P, N_S, N, h_2)$

Montrer que, dans le cas où h_1 et h_2 sont toutes deux inférieures à $2a$, ce travail s'exprime comme le travail d'une force de pression que l'on explicitera.

Q. 3. 18. On appelle $E_{\text{déplétion}}$ la profondeur du puits de potentiel induit par l'interaction de déplétion, c'est-à-dire le travail extérieur réversible pour amener les deux plaques de $h = 0$ à $h = \infty$. Quel est le signe de $E_{\text{déplétion}}$? Déterminer son expression.

Q. 3. 19. Que vaut $E_{\text{déplétion}}$ pour $c = 1/(120 \text{ nm})^3$, $T = 300 \text{ K}$, $a = 60 \text{ nm}$ et $\Sigma = 1,20 \mu\text{m}^2$?

Q. 3. 20. Déterminer l'entropie $S(T, P, N_S, N, h)$ du système en fonction de h . On notera S_∞ l'entropie du système lorsque les deux plaques sont éloignées de plus de $2a$.

Q. 3.21. Donner alors la relation liant $G(T, P, N_S, N, h) - G_\infty$ et $S(T, P, N_S, N, h)$. En déduire que l'interaction de déplétion décrite ici est d'origine purement entropique.

Conclusions

Un système comprenant deux plaques parallèles plongées dans une solution de polymères de concentration c et modélisés comme des sphères dures de rayon a , distantes de h , a une enthalpie libre :

$$G(T, P, h) = \begin{cases} G_\infty & \text{si } h > 2a \\ G_\infty + k_B T c (h - 2a) \Sigma & \text{si } h < 2a \end{cases}$$

où G_∞ est l'enthalpie libre du système lorsque les plaques sont éloignées. En $h = 0$ on écrira :

$$G(T, P, h = 0) = G_\infty - E_{\text{déplétion}}$$