

PC* 2025/ 2026

*Bellevue***Devoir de chimie 2 – à rendre le lundi 6 Octobre**

Exercice 1 : Parmi les membranes utilisées pour l'osmose inverse, celles en acétate de cellulose sont fréquemment employées. Elles sont synthétisées à partir de la cellulose qui est un biopolymère naturel trouvé par exemple dans le coton.

La cellulose est un polymère dont le motif de répétition est la cellobiose représentée entre crochets sur la figure 4.

La masse molaire de la cellulose est en général comprise entre 15 000 et 2500000 g mol^{-1} . L'association de 36 chaînes de cellulose forme une microfibrille de cellulose, l'association de 6 microfibrilles forme une macrofibrille et un agencement de plusieurs macrofibrilles forme ce qui est généralement appelé fibre de cellulose.

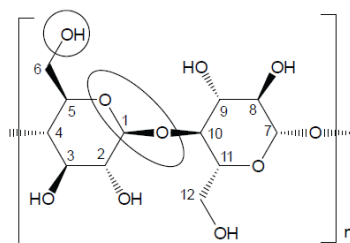
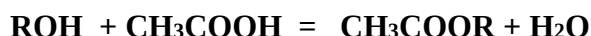


Figure 4 : Représentation du motif cellobiose de la cellulose. C

Q1. Nommer les deux fonctions entourées sur la figure 4.

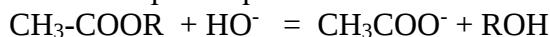
L'acétate de cellulose est préparé industriellement à partir de cellulose, d'acide éthanóïque en excès : au cours de cette transformation une fonction alcool (notée ROH) est estérifiée selon la réaction d'équation bilan :



Lors de la formation de l'acétate de cellulose, la réaction n'est pas automatiquement totale. Il est nécessaire de contrôler le degré de substitution des fonctions alcool car cela joue un rôle fondamental sur les propriétés chimiques de la future membrane.

Ce degré de substitution est déterminé en réalisant une hydrolyse basique totale de l'acétate de cellulose (notée $\text{CH}_3\text{-COOR}'$ par la suite). Avec un excès connu de soude, solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$). Les ions hydroxyde n'ayant pas réagi sont ensuite dosés par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$). le titrage est suivi par mesure du pH de la solution.

La réaction d'hydrolyse peut être modélisée par l'équation bilan :



Le protocole expérimental est décrit dans le document 2 et la courbe de suivi pH-métrique est représentée sur la figure 5. Les valeurs des volumes équivalents sont 7,9 mL et 10,0 mL.

Document 2 : Protocole expérimental du dosage en retour de la soude

Une masse m égale à 0,500g d'acétate de cellulose est introduite dans un volume V_b égal à 25,0 mL d'une solution de soude à la concentration $C_b = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$.

Le mélange est chauffé à la température de 65°C pendant 1 heure. A la fin de l'hydrolyse, le solide est filtré sur entonnoir Büchner et lavé à l'eau. Puis le filtrat est récupéré.

Une solution est préparée en engageant tout le filtrat dans une fiole jaugée de volume V_0 égal à 100 mL et en complétant avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge .

Un volume V_e égal à 20,0 mL de cette solution est prélevé puis dosé par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,500 \text{ molL}^{-1}$. Un suivi pH-métrique est réalisé lors du dosage .

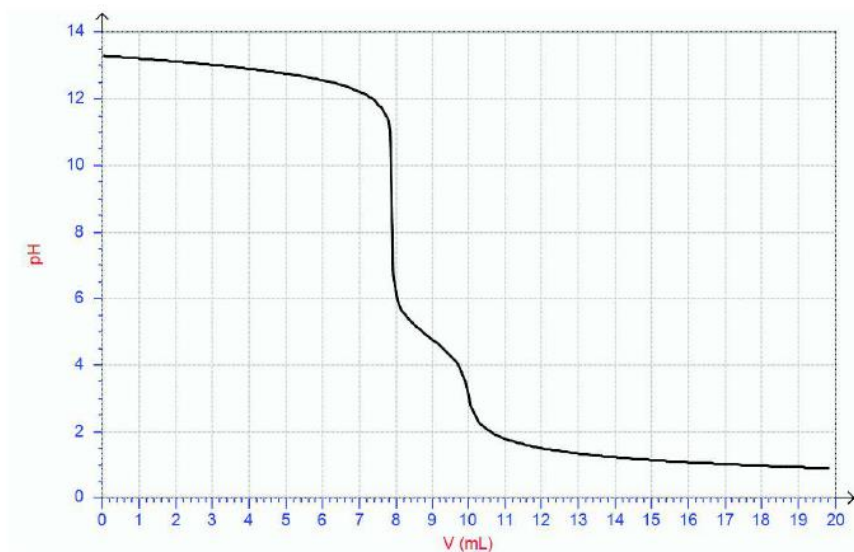


Figure 5 : Courbe du suivi pH-métrique du titrage

Q2. Pour les différentes parties de la courbe ($V < 10,0 \text{ mL}$) , préciser une réaction chimique permettant de modéliser les transformations réalisées : écrire son équation bilan , exprimer et évaluer sa constante d'équilibre.

Q3. Déterminer en explicitant précisément la démarche , la quantité totale de fonctions esters de l'acétate de cellulose ayant été hydrolysées , notée n_{ester} .

On note x le degré d'estérification du motif cellobiose , x variant de 0 (cellobiose non estérifiée) à 6 (cellobiose totalement estérifiée) .

Q4. Montrer que pour un motif de cellobiose possédant un degré x d'estérification , la masse molaire M (en gmol^{-1}) du motif s'exprime par la relation $M = 324 + 42 x$.

Q5. Pour un échantillon de masse m (en g) de cellulose possédant un degré x d'estérification , exprimer la quantité de motifs notée n_{motifs} en fonction des grandeurs m et x .

Exprimer la quantité de matière de sites estérifiés n_{ester} en fonction de x et n_{motif} .

Q6. En déduire que le degré d'estérification x vérifie la relation : $x = \frac{324n_{\text{ester}}}{m - 42n_{\text{ester}}}$.

Evaluer x et conclure .

Donnée : produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Constante d'acidité du couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ $K_a = 10^{-4,8}$

Masse molaire du motif cellobiose : $M(\text{ motif}) = 324 \text{ gmol}^{-1}$

Masses molaires atomiques en gmol^{-1} : H : 1 C : 12 O : 16

Exercice 2 : Potentiel chimique d'un gaz .**Gaz parfait**

1. Donner l'équation d'état du Gaz Parfait. On utilisera le volume molaire partiel V_m du gaz. **Montrer** que le potentiel chimique du gaz parfait peut s'écrire sous la forme :

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$$

où on précisera le nom et le sens de $\mu^\circ(T)$ sachant que $P^\circ = 1$ bar.

2. Démontrer que le potentiel chimique d'un Gaz Parfait contenu dans un récipient fermé ne dépend que de la température . Justifier physiquement le résultat précédent.

Gaz réel

On définit la fugacité f d'un gaz réel comme le produit d'un terme correctif Ψ par la pression de ce gaz :

$$f = \Psi P$$

La fugacité représente la pression sous laquelle devrait se trouver le gaz, s'il il était parfait, pour que son potentiel chimique soit le même que celui qu'il possède sous la pression P .

Comment peut-on appeler Ψ et expliquer son origine physique ? Dans quel(s) cas $\Psi \rightarrow 1$?

Que représente $\mu^\circ(T)$ pour un gaz réel ?

Soit $Z = \frac{PV_m}{RT}$ le facteur de compression d'un gaz.

Calculer Z pour un gaz parfait.

3. Montrer que pour un gaz réel :

$$\ln \Psi = \int_0^P \left(\frac{Z - 1}{P} \right) dP$$

Les interactions prépondérantes sont-elles attractives ou répulsives au sein du gaz quand $Z < 1$? Justifier. Vérifier la cohérence de la réponse si $Z > 1$.

4. Modèle de Van der Waals

On rappelle l'équation d'état du Gaz de Van Der Waals :

$$\left(P + \frac{A}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

4a. Que représentent A et B ? Expliquer qualitativement leur origine physique.

4b. On suppose qu'on néglige les interactions *attractives* au sein du Gaz Réel de Van Der Waals. Exprimer la fugacité f en fonction de P et T .

4c. On suppose qu'on néglige les interactions *répulsives* au sein du Gaz Réel de Van Der Waals. Exprimer la fugacité f en fonction de P et T . On supposera $\frac{AP}{(RT)^2} \ll 1$.

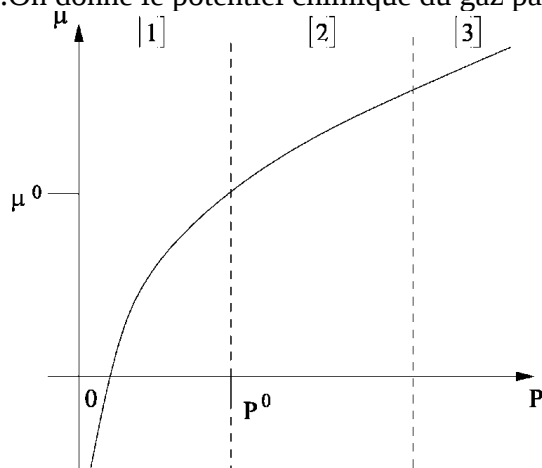
On rappelle que $\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{1}{2}x$
 $x \rightarrow 0$

4d. On donne, sous $P = 10$ atm et 27°C , pour l'Argon $A_{Ar} = 1,80 \text{ atm.L}^2.\text{mol}^{-2}$ et $B_{Ar} = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1}$.

Calculer Ψ en négligeant les interactions *attractives*. Commenter. On donnera le résultat au premier ordre non nul en B .

Calculer Ψ en négligeant les interactions *répulsives*. Commenter. On donnera le résultat au premier ordre non nul en A .

5. On donne le potentiel chimique du gaz parfait sur le graphe suivant, pour une température T fixée :



Reporter ce graphe en représentant l'allure de μ en fonction de P pour un gaz de Van Der Waals à cette même température.

On justifiera pour les zones [1], [2] et [3].

Exercice 3 : Solubilité des gaz dans les liquides ioniques

L'utilisation des liquides ioniques en tant que solvant de substitution pour les réactions organiques classiques a fait l'objet de nombreuses publications ces dernières années, notamment pour les synthèses mettant en jeu des gaz dissous comme le dioxyde de carbone ou l'éthylène. La cinétique des réactions chimiques faisant intervenir les concentrations résiduelles en solution, l'étude de leur solubilité dans ces liquides ioniques a trouvé un écho particulier tant pour le milieu académique qu'industriel.

Modélisation des interactions soluté-solvant

Compte tenu des pressions nécessaires à la mise en œuvre de la plupart des réactions organiques impliquant le dioxyde de carbone, le comportement à basse pression, linéaire, est particulièrement intéressant. Un modèle théorique a ainsi été appliqué aux solutions dans les liquides ioniques afin de rationaliser les différents comportements.

Dans toute cette partie, un mélange A / B est étudié à température et pression constantes. L'ensemble constitue une seule phase liquide homogène de volume global constant.

Pour toute grandeur extensive Z , on appelle grandeur Z de mélange, notée $\Delta_{\text{mél}}Z$, la différence :

$$\Delta_{\text{mél}}Z = Z_F - Z_I.$$

L'indice "I" représente l'état initial, avant l'opération de mélange, et l'indice "F" l'état final, après l'opération de mélange. L'état final est un état d'équilibre dans lequel chaque constituant est à l'équilibre liquide-vapeur.

On note n_A (resp. n_B) la quantité de matière du composé A (resp. B) dans le mélange. La quantité de matière totale, fixe, est notée n et le nombre total de molécules est noté N . Thermodynamiquement, on note V_{AA} le potentiel d'interaction entre deux molécules A, V_{BB} entre deux molécules B et V_{AB} entre une molécule A et une molécule B. On admet que le mélange liquide ionique/gaz solubilisé se comporte comme le mélange de deux composés liquides.

On note μ_i^* , le potentiel chimique du corps pur i .

Dans un premier temps le mélange est considéré comme idéal.

1.3.1 Définir ce qu'est un mélange idéal. Quelles sont conséquences sur les énergies de paire V_{AA} , V_{BB} et V_{AB} ? À quelles conditions structurales un mélange A/B peut-il être considéré comme idéal ?

1.3.2 Donner l'expression du potentiel chimique de chacun des constituants du mélange résultant, en référence corps pur. Donner l'expression de l'enthalpie libre du système avant l'opération de mélange et l'enthalpie libre du système après l'opération de mélange en fonction de la température T , de la quantité de matière n et de la fraction molaire x_B , de μ_A^* et μ_B^* . En déduire l'expression de l'enthalpie libre de mélange $\Delta_{\text{mél}}G$ en fonction des mêmes paramètres.

1.3.3 En déduire l'expression de l'entropie de mélange $\Delta_{\text{mél}}S$ et commenter son signe.

1.3.4 En déduire l'expression de l'enthalpie de mélange $\Delta_{\text{mél}}H$. Ce résultat était-il prévisible ? Est-il cohérent avec l'étude des interactions liquide ionique/gaz dissous effectuée dans les parties précédentes ?

1.3.5 En réalité le mélange liquide ionique/gaz dissous ne remplit pas les conditions structurales énoncées ci-dessus. Était-ce prévisible ?

Le modèle idéal est trop grossier pour décrire ce mélange liquide ionique/gaz dissous, essentiellement pour ses conséquences drastiques sur la valeur de l'enthalpie de mélange. Il est corrigé dans le modèle des solutions régulières. Par hypothèse, une solution régulière est un mélange au sein duquel la répartition des constituants A et B dans le volume final se fait parfaitement au hasard, *l'entropie de mélange gardant la même expression que dans le modèle idéal.*

On note z le nombre moyen de plus proches voisins avec lesquels chaque molécule A ou B du mélange partage une énergie d'interaction. Afin de calculer l'enthalpie de mélange dans le cadre du modèle des solutions régulières, il est tout d'abord nécessaire de dénombrer les différentes interactions présentes avant et après le mélange.

1.3.6 Pour un mélange de deux solides ordonnés totalement miscibles, à quoi correspond le nombre z ?

1.3.7 On considère le système initial, avant le mélange. Exprimer le nombre de paires A - A , noté N_{AA} , en fonction de N , z et x_B . Exprimer de même le nombre de paires B - B , noté N_{BB} . Sachant que l'on néglige l'interface A/B initiale, que vaut N_{AB} , le nombre de paires A - B ?

1.3.8 En déduire l'énergie d'interaction avant mélange, notée U_I , en fonction de N , z , x_B et des potentiels d'interaction V_{AA} , V_{BB} .

1.3.9 On considère à présent le système final, après mélange. Parmi ses z voisins, avec combien de voisins A une molécule A est-elle en interaction ? Avec combien de voisins B interagit-elle ?

1.3.10 En déduire le nombre de paires A - A , noté N'_{AA} , en fonction de N , z et x_B . Exprimer de même le nombre de paires B - B , noté N'_{BB} et N'_{AB} , le nombre de paires A - B .

1.3.11 En déduire l'énergie d'interaction après mélange, notée U_F , en fonction de N , z , x_B et des potentiels d'interaction V_{AA} , V_{BB} et V_{AB} .

On admet qu'il n'y a pas de variation d'énergie cinétique et que par conséquent l'enthalpie de mélange est essentiellement due à la variation d'énergie intermoléculaire. Dans ce cas :

$$\Delta_{\text{mél}}H = U_F - U_I.$$

1.3.12 Montrer que l'enthalpie de mélange peut se mettre sous la forme :

$$\Delta_{\text{mél}}H = K \times n \times x_B \times (1 - x_B).$$

On donnera l'expression de K en fonction de z , de la constante d'AVOGADRO N_A et des potentiels de paires V_{AA} , V_{AB} et V_{BB} .

1.3.13 Que vaut $\Delta_{\text{mél}}H$ si $2V_{AB} = V_{AA} + V_{BB}$? À quel cas est-on alors ramené ?

1.3.14 Que vaut $\Delta_{\text{mél}}H$ si x_B vaut 0 ou 1 ? Ce résultat était-il prévisible ?

1.3.15 Discuter le signe de $\Delta_{\text{mél}}H$ en comparant $V_{AA} + V_{BB}$ et V_{AB} . Dans quel cas le facteur enthalpique favorise-t-il le mélange ?

1.3.16 Donner l'expression de l'enthalpie libre du système final, notée G_F , en fonction de n , x_B , $\Delta_{\text{mél}}H$, $\Delta_{\text{mél}}S$, de T et des potentiels chimiques du corps pur μ_A^* et μ_B^* . En déduire l'expression de G_F , en fonction

de n , x_B , T , K , μ_A^* et μ_B^* .

1.3.17 En déduire l'expression du potentiel chimique de A , noté μ_A , en fonction de μ_A^* , K , T et x_B . Exprimer de même le potentiel chimique de B , noté μ_B , en fonction de μ_B^* , K , T et x_B .

1.3.18 En déduire le coefficient d'activité du composé A dans le mélange, noté Γ_A .

1.3.19 De même, exprimer le coefficient d'activité du composé B , noté Γ_B .

Dans tout ce qui suit, on se place dans le cadre de solutions régulières diluées. Le solvant liquide ionique A est donc en très large excès par rapport au soluté B .

1.3.20 Comment les expressions des potentiels chimiques μ_A et μ_B se simplifient-elles (on négligera les termes du second ordre et considérera que $2x_B$ est négligeable devant 1) ?

1.3.21 . Traduire en terme de potentiel chimique l'hypothèse d'équilibre liquide-vapeur du liquide ionique A dans le cas où il est pur, puis dans le cas du mélange étudié. En déduire une relation entre la pression partielle en A , notée p_A , la fraction molaire x_A et la pression de vapeur saturante de A (p_A^*). ~~Quel nom cette loi porte-t-elle ?~~

1.3.22 De la même manière, montrer que la pression partielle en B , notée p_B , est proportionnelle à la fraction molaire x_B . Donner l'expression de la constante de proportionnalité K_I en fonction de la pression de vapeur saturante de B (p_B^*), K et T .