DS n°2
THERMOCHIMIE – SOLUTIONS AQUEUSES

Problème n°1 : Production du dihydrogène par reformage du méthane (E3A PC 2010)

Le dihydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers et ses ressources connues sont pratiquement illimitées. Sa production mondiale est de 30 millions de tonnes par an (la moitié de la production est dévolue à la synthèse de l'ammoniac).

Pour des raisons économiques autant qu'écologiques, l'heure de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique semble venue. La question de sûreté est la clé de l'acceptation du dihydrogène par les pouvoirs publics amenés à en réglementer l'utilisation, et par le grand public qui le retrouvera prochainement dans deux applications auxquelles il est particulièrement attaché : l'automobile et plus tôt encore, le téléphone portable, via le développement accéléré des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC).

L'électrolyse de l'eau permet de produire du dihydrogène de grande pureté mais son coût élevé nécessite une source d'énergie électrique bon marché. Si l'oxydation partielle des hydrocarbures ou la transformation thermochimique de la biomasse sont en plein essor, c'est le reformage du méthane à la vapeur d'eau (procédé appelé vaporeformage) qui est la réaction la plus employée à l'échelle industrielle.

Les combustibles utilisés renfermant des produits sulfurés, une première opération de désulfuration est réalisée à 400 K sur le méthane ; à la sortie de cette unité de traitement, le mélange gazeux équimolaire en H_2O et CH_4 est porté à la température de 1223 K sous une pression constante de 10 bar, en présence de catalyseurs au nickel ; l'équation bilan de la réaction de reformage s'écrit :

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + 3\,H_{2(g)} \quad [1]$$

A1. Déterminer la variance réduite du système constitué des quatre gaz, dans les proportions de la réaction. Conclure.

A2*a. Calculer à 298 K, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_rH°_1$(298 K) ainsi que l'entropie standard de réaction $\Delta_rS°_1$(298 K).

A2*b. Quelle est l'influence d'une élévation de température, à pression constante, sur le déplacement de l'équilibre [1] ? Justifier la réponse.
Comment peut-on agir sur la pression pour favoriser la conversion du méthane ?

Compte tenu des valeurs des capacités thermiques molaires à pression constante des constituants du mélange gazeux, il est possible de calculer les expressions
de l'enthalpie standard de réaction : $\Delta_rH°_1(T) = 191{,}8 + 46{,}6.10^{-3}\times T$ (kJ.mol^{-1})
et de l'entropie standard de réaction : $\Delta_rS°_1(T) = -50{,}8 + 46{,}6\times\ln(T)$ (J.K^{-1}.mol^{-1}),
en fonction de la température T. La pression standard à toute température T est P° = 1 bar.

A2*c. Écrire, en fonction de la température, l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_rG°_1(T)$. En déduire la valeur de la constante d'équilibre $K°_1$ à 1223 K.

A2*d. Partant du mélange d'une mole de méthane et d'une mole d'eau, obtenu à la fin de l'opération de désulfuration, exprimer les pressions partielles à l'équilibre des différents gaz à la sortie du reformeur en fonction de x, avancement de la réaction [1] et de la pression P. Montrer que le quotient réactionnel s'écrit sous la forme $Q=\frac{\alpha\, x^4}{(1-x^2)^2}$ et identifier α (pour la suite utiliser α = 675).
Calculer x ainsi que les valeurs des différentes pressions partielles dans les conditions de l'opération de reformage.

L'état d'équilibre obtenu précédemment se trouve modifié par l'ajout, à température et pression constantes, d'une petite quantité d'eau.

A2*e. Exprimer l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ du système en fonction de la pression totale P, de la température T, des quantités de chaque espèce et de la quantité totale de gaz n_{gaz}.
En déduire, par un raisonnement rigoureux, le sens de déplacement de l'équilibre.

En réalité, l'équilibre de reformage du méthane s'accompagne toujours de l'équilibre suivant :

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{2(g)} + H_{2(g)} \quad [2]$$

pour lequel l'enthalpie libre standard de réaction vaut : $\Delta_r G°_2(1223\ K) = 7{,}52\ kJ.mol^{-1}$.
*Considérons le mélange équimolaire de méthane et d'eau placé dans les mêmes conditions de température et de pression que précédemment (question A2*d) et appelons "y" l'avancement de la réaction [2].*

A3*a. Déterminer les valeurs de x et de y, en supposant que y << x. Cette approximation est-elle judicieuse ?

A3*b. La pression totale demeurant égale à 10 bar, calculer la pression partielle en CO_2 à la sortie du reformeur.

A3*c. Préciser les avantages et (ou) inconvénients apportés par la réaction [2].

Le mélange gazeux obtenu à la sortie du reformeur ne contient pas exclusivement du dihydrogène ; pour le purifier, il convient d'éliminer le dioxyde de carbone de ce mélange.

A4. Proposer une technique possible pour réaliser cette purification.

Au sein de la cellule élémentaire de la pile à combustible qui sera alimentée en dihydrogène, du carbone est susceptible de se déposer simultanément à la conversion du méthane, selon deux réactions :

- *équilibre de Boudouard :* $2\ CO_{(g)} = CO_{2(g)} + C_{(graphite)}$ *[3]*
  pour lequel : $\Delta_r G°_3(T) = -172{,}5 + 0{,}176\times T\ (kJ.mol^{-1})$;
- *réaction directe de craquage du méthane :* $CH_{4(g)} = C_{(graphite)} + 2\ H_{2(g)}$ *[4]*
  pour laquelle : $\Delta_r G°_4(T) = 74{,}4 - 0{,}081\times T\ (kJ.mol^{-1})$.

A5*a. Écrire, puis calculer les enthalpies libres de réaction $\Delta_r G_3$ et $\Delta_r G_4$ de ces réactions dans les mêmes conditions de température et de pression que l'opération de reformage, en utilisant les pressions partielles obtenues précédemment.

A5*b. Étudier, dans chacun des cas, la possibilité pour le carbone de se déposer.

Les recherches s'orientent aujourd'hui vers l'utilisation directe des combustibles dans la pile pour améliorer le rendement général, éviter le coût du reformage externe et réduire le volume du système. Le reformage "interne" se réalise au niveau de l'anode, le catalyseur (platine) étant dispersé dans toute l'électrode poreuse de manière homogène.

Données :

Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

Espèce chimique	Enthalpie standard de formation à 298 K ($\Delta_f H°$) en $kJ.mol^{-1}$	Entropie molaire standard à 298 K ($S_m°$) en $J.K^{-1}.mol^{-1}$
$CH_{4(g)}$	– 74,4	186,3
$H_2O_{(\ell)}$	– 285,2	69,9
$H_2O_{(g)}$	– 241,8	188,8
$C_{(graphite)}$	0	5,7
$O_{2(g)}$	0	205,2
$CO_{(g)}$	– 110,5	197,7
$CO_{2(g)}$	– 393,5	213,8
$H_{2(g)}$	0	130,7
$N_{2(g)}$	0	191,5

Problème n°2 : Étude d'un accumulateur Li-ion (Centrale-Supélec PSI 2023)

Certaines questions, peu ou pas guidées, demandent de l'initiative de la part du candidat. Leur énoncé est repéré par une barre en marge. Il est alors demandé d'expliciter clairement la démarche, les choix et de les illustrer, le cas échéant, par un schéma. Le barème valorise la prise d'initiative et tient compte du temps nécessaire à la résolution de ces questions.

Figure 1 Accumulateur Li-ion de type 18650

I.A – Accumulateur lithium fer phosphate

Les batteries Li-ion $LiFePO_4/C$ ont une densité d'énergie quatre fois supérieure à celle des batteries au plomb.
Elles sont actuellement utilisées dans les voitures électriques et les smartphones. Un accumulateur est constitué d'une électrode en lithium fer phosphate ($LiFePO_4$) et d'une électrode de graphite (C). En fonctionnement, l'électrode $LiFePO_4$ ne peut pas être complètement dé-lithiée et la quantité de matière en ions Li^+ effectivement extraite est de seulement 0,6 mol. On considère que les deux demi-équations suivantes modélisent les réactions qui se déroulent aux électrodes :

$$LiFePO_{4(s)} \longrightarrow 0{,}6\ Li^+ + 0{,}6\ e^- + Li_{0,4}FePO_{4(s)} \qquad (I.1)$$

$$Li^+ + 6\ C_{(s)} + e^- \longrightarrow LiC_{6(s)} \qquad (I.2)$$

Q1. Identifier, en justifiant, la réaction se déroulant à l'anode et celle à la cathode.

Q2. Écrire l'équation bilan de la pile en fonctionnement.

Q3. En utilisant une approche électrochimique, proposer une estimation de la masse d'un accumulateur 18650 de capacité spécifique 2600 mA·h.

Q4. La masse d'un tel accumulateur est mesurée à m = 45,5 g. Proposer une explication de la différence avec la masse obtenue à la question précédente.

I.B – Courbe galvanostatique

Partie non traitée.

I.C – Échauffement d'un accumulateur

I.C.1) Thermodynamique physique

Depuis l'utilisation de ces batteries Li-ion, plusieurs cas d'explosion ont été recensés que ce soit pour les téléphones portables, les ordinateurs ou encore les véhicules. Des courts-circuits au sein de l'accumulateur ont souvent été incriminés. En 2011, des chercheurs Taïwanais ont montré que lorsque la température dépasse 100 °C, les accumulateurs Li-ion peuvent exploser et induire localement une élévation de température de 900 °C.

Q9. Estimer le temps de décharge d'une batterie Li-ion mise en court-circuit dont la résistance interne est r = 7,7 mΩ, la tension à vide U = 3,7 V et la capacité spécifique 2600 mA·h.

Q10. Déterminer s'il est possible qu'un court-circuit puisse être responsable d'une telle élévation de température.

I.C.2) Influence de l'électrolyte

Ces chercheurs ont constaté que l'explosion d'une batterie Li-ion peut survenir même pour un accumulateur déchargé. Parmi les réactions intervenant dans les explosions de batteries Li-ion, la combustion de l'acide pyruvique ($C_3H_4O_{3(\ell)}$), utilisé comme électrolyte, joue un rôle important dans l'élévation de température. Sa réaction de combustion est modélisée par l'équation :

$$5/2\ O_{2(g)} + C_3H_4O_{3(\ell)} \longrightarrow 3\ CO_{2(g)} + 2\ H_2O_{(g)} \qquad \text{(I.3)}$$

Q11. Justifier que l'enthalpie standard de formation de $O_{2(g)}$ est nulle.

Q12. Déterminer l'enthalpie standard de réaction à 298 K. Commenter son signe.

Afin d'évaluer les risques lors d'une surchauffe d'une batterie Li-ion, un accumulateur de type 18650 initialement à la température T_i = 298 K sous une pression P_i = 1,0 bar est placé dans un calorimètre en acier fermé hermétiquement de volume V_0 = 150 mL (figure 3). Le système est équipé d'une mesure en temps réel de la température et de la pression malgré l'explosion. Cette batterie est chauffée progressivement jusqu'à θ_0 = 129 °C, température à partir de laquelle l'explosion de la batterie commence. Dans toute l'étude, on suppose que la capacité thermique du calorimètre est négligeable et que le volume occupé par la batterie est négligeable devant l'espace libre disponible. En outre, on considère les gaz comme parfaits.

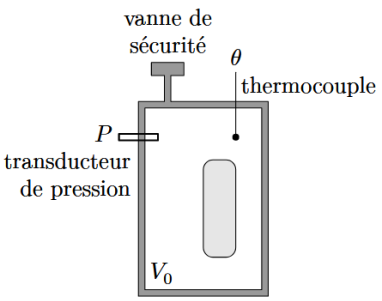


Figure 3 Vent Sizing Package 2 (VSP2™), calorimètre adiabatique
à faible inertie thermique, d'après https://www.fauske.com

Q13. Déterminer, compte tenu de l'évolution de la température observée (figure 4), si le calorimètre est parfaitement calorifugé.

Q14. En estimant le temps caractéristique de retour à la température ambiante, justifier que la transformation du contenu du calorimètre liée à l'explosion peut être assimilée à une transformation adiabatique.

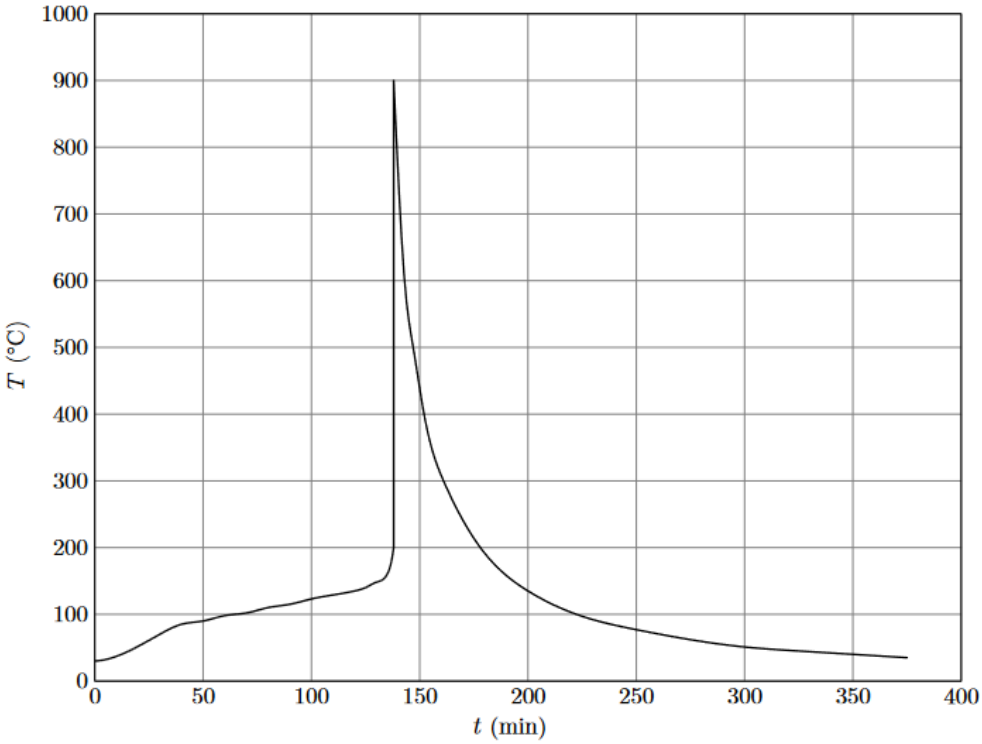


Figure 4 Profil de température d'une batterie chauffée dans un calorimètre,
d'après Can-Yong Jhu et al, Journal of Hazardous Materials, 2011

On suppose notamment que
– la contribution des gaz enfermés dans l'enceinte est négligeable en termes de bilan thermique ;
– l'énergie libérée lors de l'explosion correspond en bonne approximation à l'échange thermique isotherme à pression constante associé à la réaction (I.3) ;
– le dioxygène nécessaire à la réaction (I.3) est fourni en quantité juste suffisante par une décomposition interne de l'accumulateur.

Q15. En utilisant la figure 4, estimer la quantité de matière d'acide pyruvique mise en jeu lors de l'explosion.

Q16. Déterminer la quantité de matière d'acide pyruvique $n(C_3H_4O_{3(\ell)})_{lim}$ conduisant à la pression P_{lim} = 75 bar dans le calorimètre.

Q17. Sachant que le calorimètre utilisé peut résister à une pression de 75 bar, conclure quant à l'intérêt d'un des éléments constitutifs du calorimètre schématisé sur la figure 3.

I.D – Emballement thermique

On suppose que la réaction de combustion de l'électrolyte (I.3) suit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à l'acide pyruvique $C_3H_4O_3$. On considère que les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques dans un volume V constant. On note $\alpha_{diss}(t)$ le taux d'avancement de la réaction comme rapport de la quantité de matière en acide pyruvique consommé par la quantité de matière initiale, notée n_0.

Q18. Exprimer la loi de vitesse donnant la vitesse de disparition de l'acide pyruvique en fonction de $\alpha_{diss}(t)$, n_0, V et la constante de vitesse k.

Q19. Rappeler la loi d'Arrhénius. Préciser l'influence de la température sur la vitesse de réaction.

Q20. On considère une batterie de capacité thermique C, siège de la réaction (I.3) de combustion de l'électrolyte. On décompose la transformation adiabatique entre t et t+dt en une transformation chimique à température et pression constantes puis un échauffement isobare de la batterie. Exprimer la variation d'enthalpie lors de ces deux transformations infinitésimales. Montrer que l'évolution de température vérifie :

$$\frac{dT}{dt} = \beta\left(1-\alpha_{diss}\right)\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

où β est une constante positive à exprimer en fonction des constantes et données du problème.

Q21. Au regard de l'équation différentielle ci-dessus, justifier le terme d'emballement thermique lorsque l'avancement de la réaction est faible ($\alpha_{diss} << 1$).

Le dispositif expérimental décrit figure 3 permet de relever la température en fonction du temps notamment pour $\alpha_{diss}(t) << 1$. La figure 5 donne une représentation de ln(dT/dt) en fonction de 1/T.

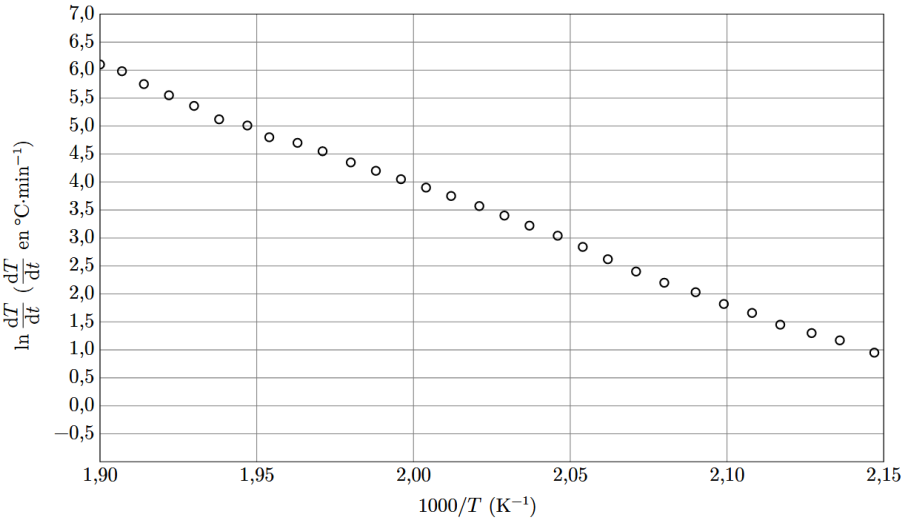


Figure 5 Tracé de ln(dT/dt) en fonction de 1000/T pour une batterie Li-ion déchargée pendant son explosion, d'après Can-Yong Jhu et al, Journal of Hazardous Materials, 2011

Q22. En supposant que le modèle isobare reste valide, calculer l'énergie d'activation à l'aide de la courbe de la figure 5.

Données :

Valeurs relatives à l'accumulateur 18650
– Capacité spécifique Q = 2600 mA·h
– Tension U = 3,7 V
– Masse m = 45,5 g
– Diamètre d = 18 mm
– Hauteur h = 65 mm
– Résistance interne r = 7,7 mΩ
– Capacité thermique massique c_p = 0,73 $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$
– Conductivité thermique λ = 0,40 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

Masses molaires

élément	Li	Fe	P	C	O	H
M ($g.mol^{-1}$)	6,9	55,8	31,0	12,0	16,0	1,0

Enthalpies standard de formation à 298 K

espèce	$C_3H_4O_{3(\ell)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$
$\Delta_f H°$ ($kJ.mol^{-1}$)	– 1165,3	– 393,5	– 241,8

Constante de Faraday :
$F = 9{,}65.10^4\ C.mol^{-1}$

Constante universelle des gaz parfaits :
$R = 8{,}31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

Masse volumique de l'air dans les conditions usuelles de température et de pression :
$\rho_{air} = 1{,}2\ kg.m^{-3}$

Capacité thermique massique à pression constante de l'air :
$c_P(air) = 1{,}0\ kJ.K^{-1}.kg^{-1}$

Problème n°3 : Le miel (G2E 2023)

« Le bon miel est plus sucré que le sucre »
Bernardin de Saint Pierre, leçon de botanique à Paul et Virginie

Le miel est une substance qui résulte d'un mélange complexe de molécules. Il est composé d'environ 17 % d'eau, de 79,5 % de molécules organiques et de 3,5 % de sels minéraux. Cette composition varie d'un miel à l'autre en fonction de son origine.

Partie 1 : Les sucres

A) Étude thermodynamique de l'hydrolyse du saccharose

Le saccharose contenu dans le miel subit une transformation contribuant à augmenter sa teneur en glucose et fructose. En milieu acide, le saccharose est hydrolysé en D-glucose et en D-fructose selon l'équation bilan :

$$\underset{\text{(saccharose)}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{\text{catalyseur } H^+} \underset{\text{(glucose)}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{(fructose)}}{C_6H_{12}O_6}$$

1. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction d'hydrolyse du saccharose.

2. Sachant que l'entropie standard de cette réaction est $\Delta_r S° = 4{,}66\ J.K^{-1}.mol^{-1}$, déterminer la constante d'équilibre de la réaction à 293 K. Conclure.

3. Étudier l'influence de l'augmentation de la température sur cette transformation.

B) Détermination de la teneur de saccharose dans un miel par osmométrie

On s'intéresse à une solution de saccharose dont on souhaite déterminer sa concentration. La figure 1 représente un dispositif de mesure de la pression osmotique d'une solution.

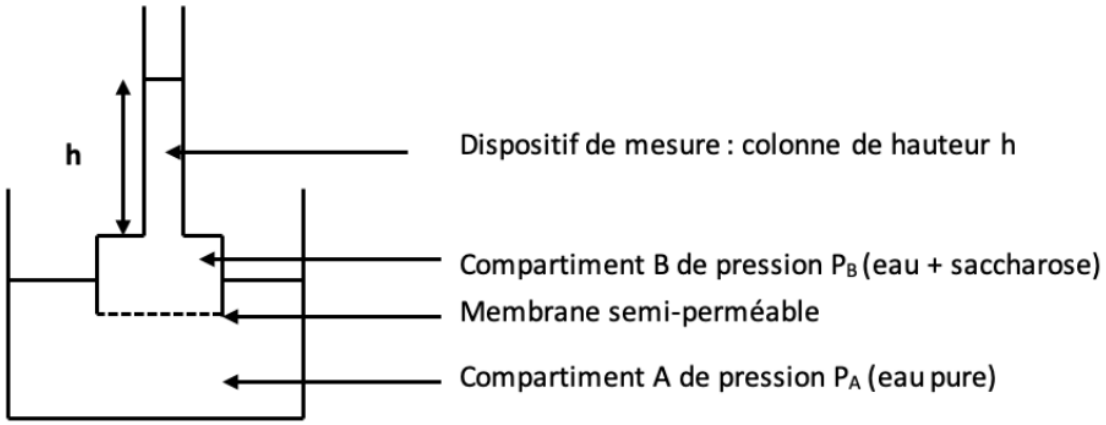


Figure 1 : dispositif de mesure de la pression osmotique d'une solution.

Initialement on remplit le compartiment A d'eau pure et le compartiment B de la solution de glucose à tester de sorte que h = 0 cm. On considère que la pression est la même dans les deux compartiments : $P_A = P_B = P_{atmosphérique}$.

4. Exprimer le potentiel chimique du solvant (ici l'eau) dans chacun des deux compartiments sans négliger l'influence de la pression.

5. Comparer ces potentiels chimiques et conclure quant au sens de migration du solvant.

La différence de pression entre les deux compartiments est appelée pression osmotique, notée Π telle que $\Pi = P_B - P_A$. Elle se mesure en pascal (Pa).

6. Établir la relation entre la hauteur de la colonne de fluide h mesurée dans le dispositif de mesure et la pression osmotique Π une fois que le système est à l'équilibre.

Un étalonnage de dispositif de mesure est réalisé en mesurant la pression osmotique de diverses solutions aqueuses de saccharose de concentrations en masse connues. Les résultats expérimentaux des mesures sont représentés sur la figure 2.

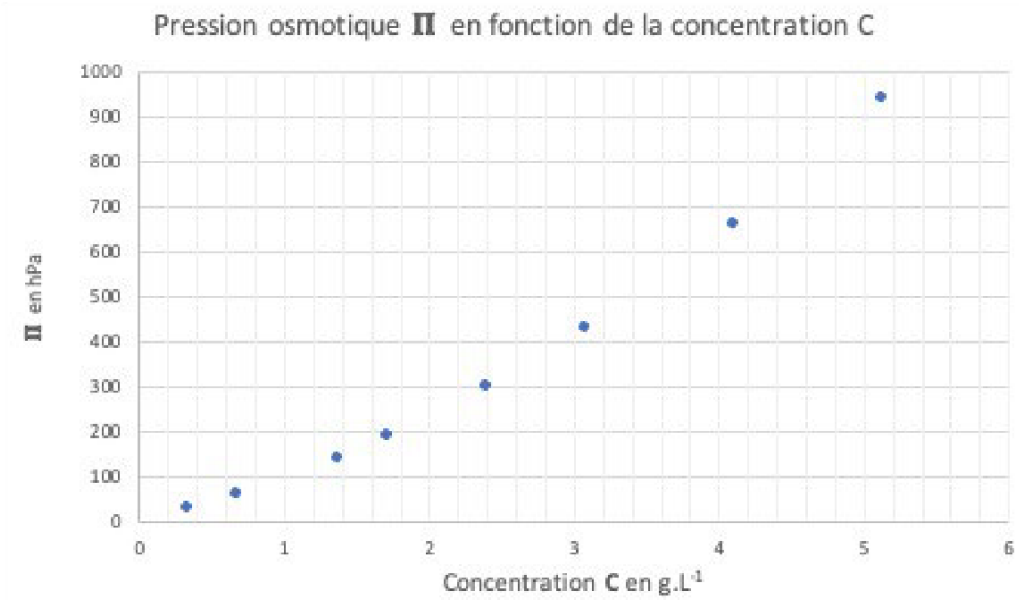


Figure 2 : pression osmotique de diverses solutions aqueuses de saccharose de concentrations connues à 293 K.

Ces valeurs expérimentales peuvent être modélisées par deux modèles.

<u>Modèle 1 : solution aqueuse idéale</u>
La pression osmotique est reliée à la concentration en quantité de matière par la loi de Van't Hoff selon la relation : $\Pi = R.T.C$
avec R la constante des gaz parfaits, C la concentration en $mol.m^{-3}$ et T la température en kelvin.
La pression osmotique est en Pa.

<u>Modèle 2 : solution aqueuse non idéale</u>
La pression osmotique est reliée à la concentration en quantité de matière par la relation suivante : $\Pi = R.T.C + 0{,}1036 \times R.T.C^2$
avec R la constante des gaz parfaits, C la concentration en $mol.m^{-3}$ et T la température en kelvin.
La pression osmotique est en Pa.

7. Donner approximativement la gamme de concentration qui permette de considérer la solution comme idéale.

On prélève 70 g de miel que l'on dilue dans 1 L d'eau. On mesure ensuite la pression osmotique de cette solution à l'aide du dispositif décrit précédemment. On obtient une pression osmotique de 512 hPa à 293 K.

8. Choisir le modèle à utiliser pour déterminer la concentration en saccharose à partir de la valeur mesurée de la pression osmotique de la solution diluée de miel. Justifier.

9. Exploiter les résultats expérimentaux afin de déterminer la teneur en saccharose dans le miel testé, c'est-à-dire la masse de saccharose contenue dans 100 g de miel.

D) Dosage des sucres réducteurs

Aucune connaissance sur les complexes n'est nécessaire pour traiter cette partie.
Un complexe est une espèce chimique formé d'un cation métallique et d'une ou plusieurs molécules nommées ligands.
Par exemple, dans ce problème on envisage la formation du complexe CuT_2^{2-} formé selon la réaction :

$$Cu^{2+} + 2\,T^{2-} = CuT_2^{2-} \qquad \beta_2$$

cation métallique ligands complexe

La constante thermodynamique de cette réaction est notée β_2.

Le miel contient un mélange de sucres réducteurs dont le glucose. On étudie la méthode de dosage dite de Nelson-Somogy, décrite dans Journal of biological Chemistry, volume 153, issue 2, May 1944.
Cette méthode consiste à faire réagir les sucres réducteurs avec un complexe de cuivre - ion tartrate. Le protocole expérimental permettant la formation du complexe est décrit dans le document 1.
La réaction entre le complexe cuivre – ion tartrate formé et les sucres réducteurs conduit à la formation d'oxyde cuivreux Cu_2O.
On fait réagir ensuite l'oxyde cuivreux formé avec un réactif arsénio-molybdique. Il se forme un complexe du cuivre bleu permettant un suivi spectrophotométrique.

19. Représenter sur un axe gradué en pH le diagramme de prédominance de l'acide tartrique. On représentera les différentes espèces en formule semi-développée auxquelles on associera les notations H_2T, HT^- et T^{2-}.

<u>Document 1 :</u> formation du complexe cuivre – ion tartrate

La méthode est la suivante : « à 25 °C, dissoudre 20,2 g de carbonate de sodium Na_2CO_3, 12,0 g de sel de Seignette (tartrate de sodium et de potassium), 16,0 g d'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$ et 180 g de sulfate de sodium Na_2SO_4 dans 750 mL d'eau distillée. Puis on y ajoute 2,60 g de sulfate de cuivre $CuSO_4$. Chauffer à 70 °C et agiter pour éliminer les bulles d'air. On obtient une solution limpide. Si un trouble persiste, filtrer la solution ».

Le protocole fait remarquer que la solution doit donc être utilisée rapidement car après un certain temps d'attente un précipité risque d'apparaître.

Concentrations <u>apportées</u> en quantité de matière dans la solution :
$C(HCO_3^-) = 0{,}25$ mol.L^{-1} $C(CO_3^{2-})$ = à calculer $C(Cu^{2+}) = 0{,}022$ mol.L^{-1}
$C(T^{2-}) = 0{,}076$ mol.L^{-1}

20. Calculer la concentration en quantité de matière en ions carbonate dans la solution décrite dans le document 1, puis en déduire le pH de la solution.

On étudie dans un premier temps le comportement des ions cuivre en solution aqueuse en l'absence d'ions tartrate. Pour cela, on considère une solution modèle $S_{modèle}$ formée en dissolvant dans 750 mL d'eau distillée 20,2 g de carbonate de sodium Na_2CO_3, 16,0 g d'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$ et 2,60 g de sulfate de cuivre $CuSO_4$. Les concentrations en quantité de matière apportées dans la solution modèle sont donc les mêmes que celles de la solution décrite dans le document 1.

21. Calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de cuivre (II). Conclure.

22. En appliquant la loi de Van't Hoff, déterminer le produit de solubilité, noté K'_s, de l'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$ à 343 K (70 °C).

On cherche à présent à comprendre le rôle des ions tartrate dans le protocole décrit dans le document 1. L'équation de la réaction de redissolution de l'hydroxyde de cuivre par les ions tartrate s'écrit :

$$Cu(OH)_{2(s)} + 2\ T^{2-}_{(aq)} = CuT_2^{2-}{}_{(aq)} + 2\ HO^-_{(aq)}$$

23. Exprimer puis calculer la constante thermodynamique de cette réaction à partir des données du problème à 343 K. On suppose que la constante globale de formation du complexe est indépendante de la température.

24. Calculer la solubilité de l'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_{2(s)}$ dans le milieu réactionnel. On précise que la solution est tamponnée au pH calculé précédemment.

25. En déduire si l'on peut expliquer la limpidité de la solution obtenue uniquement d'un point de vue thermodynamique.

26. Compte tenu des informations du protocole, proposer une explication à l'obtention d'une solution limpide. Quel est alors le précipité évoqué dans le protocole dans les phrases « si un trouble persiste » et « un précipité réapparaît » ?

L'espèce qui réagit avec les sucres réducteurs sera notée CuT_2^{2-}.

27. Après avoir écrit les demi-équations électroniques relatives aux couples CuT_2^{2-} / Cu_2O et gluconate $C_6H_{11}O_7^-$ / $C_6H_{12}O_6$, écrire la réaction modélisant de l'oxydation du glucose par le complexe du cuivre CuT_2^{2-} en milieu basique.

28. Calculer la constante thermodynamique associée à cette transformation.

L'oxyde cuivreux formé est totalement dissous par le réactif de Nelson-Somogyi par une transformation quantitative et stœchiométrique qu'on ne décrira pas. Le complexe du cuivre formé absorbe dans le visible. La détermination de la concentration en sucre se fera par mesure spectrophotométrique.
À partir d'échantillons de solutions diluées de sucre de concentrations connues on trace la droite d'étalonnage de la figure 4 en mesurant les absorbances à 650 nm.
On prélève 100 mg de miel que l'on dissout dans 1 L d'eau. L'échantillon est traité selon la méthode de Nelson-Somogyi. La solution obtenue est diluée 1000 fois, puis on a mesuré une absorbance de 0,26.

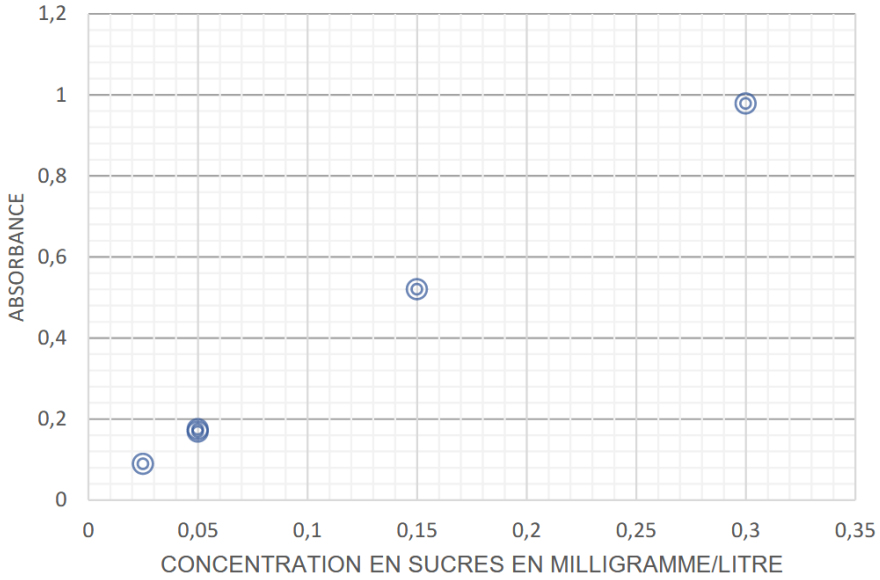


Figure 4 : absorbance en fonction de la concentration en sucres.

29. Expliquer le choix d'utiliser des solutions diluées.

30. Déterminer la teneur en sucre dans le miel.

Partie 2 : Acidité libre d'un miel

Le pH d'un miel doit être compris entre 3,5 et 5,5 selon son origine. L'acidité d'un miel fait partie de ses caractéristiques et est un critère de qualité. La législation européenne impose une acidité libre maximale de 40 $meq.kg^{-1}$. Elle correspond à la quantité de matière d'ions hydroxyde qu'il faut ajouter à 1 kg de miel pour qu'il atteigne un pH égal à 7. Par exemple, pour un miel à 40 $meq.kg^{-1}$ on doit ajouter 40 mmol d'ions hydroxyde pour amener 1 kg de ce miel à pH = 7.

Pour déterminer l'acidité libre d'un miel, on prélève 3,6 g de miel liquide que l'on dissout dans 100 mL d'eau. On place cette solution dans un bécher et on y verse à l'aide d'une burette graduée une solution de soude de concentration $C_b = 1{,}0.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$. On relève le pH en fonction du volume de soude versé noté V_b. On trace la courbe pH = f(V_b) de la figure 5.

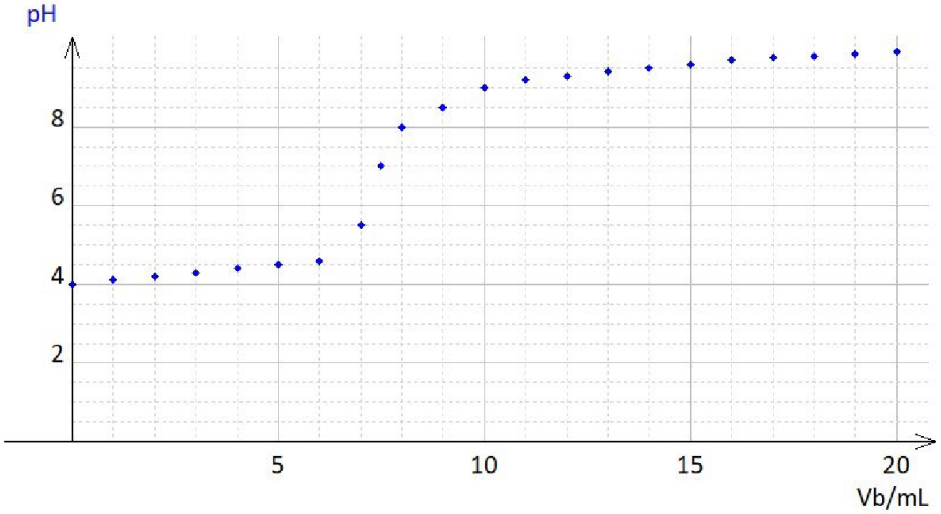


Figure 5 : évolution du pH de la solution testée en fonction du volume de soude versée.

31. Décrire le protocole de préparation de la solution de miel en décrivant la verrerie utilisée.

32. Déterminer si le miel utilisé respecte la législation européenne.

Données :

Constante de Faraday : $F = 9{,}65.10^4$ C.mol^{-1}

Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31$ J.K^{-1}.mol^{-1}

$RT\ln(10)/F = 0{,}06$ V

Masse molaire de l'hydrogénocarbonate de sodium : M = 84,0 g.mol^{-1}
Masse molaire du carbonate de sodium : M = 106,0 g.mol^{-1}
Masse molaire du sel de Seignette : M = 210,0 g.mol^{-1}
Masse molaire du sulfate de cuivre : M = 159,6 g.mol^{-1}
Masse molaire du saccharose : M = 342,0 g.mol^{-1}

<u>Constantes thermodynamiques à 298 K</u>

Couples acide/base
acide tartrique noté H_2T / hydrogénotartrate HT^- $pK_{a1} = 3{,}0$
hydrogénotartrate HT^- / tartrate T^{2-} $pK_{a2} = 4{,}5$
hydrogénocarbonate HCO_3^- / carbonate CO_3^{2-} $pK_a = 10{,}3$

Constante de formation du complexe CuT_2^{2-} $\log \beta_2 = 5{,}1$
$Cu^{2+} + 2\,T^{2-} = CuT_2^{2-}$ β_2

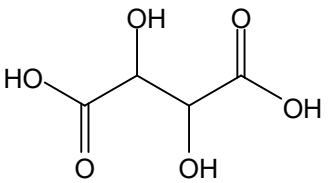
Produit de solubilité de $Cu(OH)_2$ $pK_s = 18{,}6$

Potentiels standard
CuT_2^{2-} / Cu_2O $E_1° = 2{,}13$ V
Gluconate $C_6H_{11}O_7^-$ / Glucose $C_6H_{12}O_6$ $E_2° = -0{,}24$ V

Enthalpies standard de formation à 298 K

espèce	saccharose	glucose	fructose	eau
$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})	– 2221	– 1268	– 1265	– 286

Enthalpie standard de dissolution de l'hydroxyde de cuivre (II) : $\Delta_{diss}H° = 146$ kJ.mol^{-1}

<u>Formule chimique</u>

acide tartrique