

## Partie 1 : La pression osmotique appliquée à la conversion chimico-mécanique

E3A PSI 2019

F.1. À l'équilibre, le potentiel chimique du solvant est le même dans les deux compartiments :  $\mu_A(p_A, T, x_A) = \mu_B(p_B, T, x_B)$   
où  $x_A$  et  $x_B$  sont les fractions molaires de l'eau dans les deux compartiments.

F.2. Les équations sont :

$$\begin{cases} \mu_A(p_A, T, x_A) = \mu_B(p_B, T, x_B) & \text{condition d'équilibre} \\ \mu_B(p_B, T, x_B) = \mu^*(p_B, T) & \text{eau pure dans le compartiment B} \\ \mu_A(p_A, T, x_A) = \mu^*(p_A, T) + RT \ln x_A & \text{eau salée dans le compartiment A} \\ x_A = 1 - x \end{cases}$$

La condition d'équilibre est alors :  $\mu^*(p_A, T) + RT \ln(1 - x) = \mu^*(p_B, T)$

F.3. En intégrant la relation  $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_T = V_m^* : \int_{p_A}^{p_B} \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_T dp = V_m^* \int_{p_A}^{p_B} dp$ .

Donc  $\mu^*(p_B, T) - \mu^*(p_A, T) = V_m^*(p_B - p_A)$

Donc  $\mu^*(p_A, T) - \mu^*(p_B, T) = V_m^* \Delta p$

F.4. On note :

- $V$  le volume de la solution étudiée;
- $n_{\text{Na}^+}$  la quantité de matière en sodium dans la solution;
- $n_{\text{Cl}^-}$  la quantité de matière en chlorure dans la solution;
- $n_{\text{H}_2\text{O}}$  la quantité de matière en eau dans la solution;
- $\rho = 1 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  la masse volumique de l'eau.

Si on ne tient compte que de l'eau et du chlorure de sodium :  $n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{Cl}^-} + n_{\text{Na}^+} = n_t$  et donc  $\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_t} + \frac{n_{\text{Cl}^-} + n_{\text{Na}^+}}{n_t} = 1$

Et, pour faire le lien avec les notations précédentes :  $x_A = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_t}$  et  $x = \frac{n_{\text{Cl}^-} + n_{\text{Na}^+}}{n_t}$ .

Donc  $x = \frac{n_{\text{Cl}^-} + n_{\text{Na}^+}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{Cl}^-} + n_{\text{Na}^+}}$ .

Pour une solution diluée :  $n_t \approx n_{\text{H}_2\text{O}}$  et donc  $x = \frac{n_{\text{Cl}^-} + n_{\text{Na}^+}}{n_{\text{H}_2\text{O}}}$

$$\text{or } \begin{cases} n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\rho V}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \\ n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{Na}^+} = \frac{sV}{M_{\text{NaCl}}} \end{cases}, \text{ donc } \boxed{x = \frac{2sM_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho M_{\text{NaCl}}}} \text{ Donc } \boxed{x = 2,2 \cdot 10^{-4}}$$

Avec la valeur proposée :  $\frac{\ln(1 - x) + x}{x} = -1,1 \cdot 10^{-4}$

L'erreur relative commise en assimilant  $\ln(1 - x)$  et  $-x$  sera de  $-1,1 \cdot 10^{-4}$ .

On peut faire l'approximation  $\ln(1 - x) \approx -x$

F.5. En utilisant les résultats des questions F.2 et F.3 :  $\begin{cases} \mu^*(p_A, T) - \mu^*(p_B, T) = -RT \ln(1 - x) \approx RTx \\ \mu^*(p_A, T) - \mu^*(p_B, T) = V_m^* \Delta p \end{cases}$

Donc  $\Delta p = \frac{xRT}{V_m^*}$ . Soit  $\Delta p = 30 \text{ kPa}$ .

En utilisant la loi de la statique des fluides :  $h = \frac{\Delta p}{\rho g}$ . Soit  $h = 3,02 \text{ m}$ .

F.6. Ce dispositif peut être utilisé si l'on dispose d'eau de mer et d'eau douce : le système étudié permet d'augmenter la pression de l'eau de mer. Cette eau sous pression peut alors être dirigée vers une turbine reliée à un alternateur.

Ce dispositif peut être utilisé pour créer de l'énergie électrique.

F.7. En augmentant la pression de l'eau salée, on peut entrainer un transfert du solvant de l'eau de mer vers l'eau douce. On peut ainsi désaliniser de l'eau de mer.

**Partie 2 : Mesure de la proportion de saccharose dans le sirop d'érable**

E3A PSI 2022

Q32 - Loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{glucose}) + \Delta_f H^\circ(\text{fructose}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) - \Delta_f H^\circ(\text{saccharose})$$

$$\Delta_r H^\circ = -27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ = 5,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Q33 -  $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

$$\Delta_r G^\circ(298\text{K}) = -28,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\circ(T) = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} \Rightarrow K^\circ(298\text{K}) = 3,86 \cdot 10^4$$

>  $10^3$  la réaction est quantitative, très avancée

Q34 - Vitesse de réaction  $\Rightarrow v = k [\text{H}_2\text{O}]^m [\text{S}]$

$$v \approx k_1 [\text{S}] \text{ d'ordre 1 par rapport au saccharose}$$

avec les la constante apparente =  $k [\text{H}_2\text{O}]^n$  puisque  $[\text{H}_2\text{O}] \approx \text{cte} \rightarrow$  eau en excès (solvant)

( $\hookrightarrow$  détermination de l'ordre)

$$\text{avec } v = -\frac{d[\text{S}]}{dt}$$

donc  $\frac{d[\text{S}]}{dt} + k_1 [\text{S}] = 0 \rightarrow [\text{S}](t) = [\text{S}]_0 e^{-k_1 t}$  avec  $[\text{S}]_0 = 9,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\rightarrow \ln \frac{[\text{S}](t)}{[\text{S}]_0} = -k_1 t$$

On trace  $\ln \frac{[\text{S}](t)}{[\text{S}]_0}$  en f° du tps  $\rightarrow$  droite de pente  $k_1 = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  après régress° linéaire

Il s'agit bien d'une réaction d'ordre 1 par rapport à S.

Q35 - loi d'Arrhenius :  $k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

$$k_1(T_1) = A e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = e^{-\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$$k_1(T_2) = A e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \Rightarrow E_a = \frac{R}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \ln \left( \frac{k_1}{k_2} \right)$$

AN  $\Rightarrow E_a = 103 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

236 - A l'équilibre liq/solide soit à  $T_{fus}$  on  
 les potentiels  $\mu$  de l'eau sont égaux (car  $dv = 0$  pour  $H_2O(l) = H_2O(s)$ )  

$$\boxed{\mu_{eau}^{*, liq}(T_{fus}) = \mu_{eau}^{*, sol}(T_{fus})} \quad (1)$$

237 - Dans la phase liquide,  $x_{eau} = \frac{m_{eau}}{m_{eau, liquide} + m_{sucre}}$

$$\boxed{x_{eau}} = \frac{\frac{m_{eau}}{M_{eau}}}{\frac{m_{eau}}{M_{eau}} + \frac{m_{sucre}}{M_{sucre}}} = \frac{1}{1 + \frac{m_{sucre}}{m_{eau}} \frac{M_{eau}}{M_{sucre}}}$$

A l'équilibre pour  $T'_{fus}$ , il y a éq. de l'eau entre les  
 2 phases liq et solide, soit :

$$\mu_{eau}^{liq}(T'_{fus}) = \mu_{eau}^{sol}(T'_{fus})$$

avec  $\mu_{eau}^{sol}(T'_{fus}) = \mu_{eau}^{*, sol}(T'_{fus})$  car il s'agit d'eau  
 uniquement d'eau

$$\text{et } \mu_{eau}^{liq}(T'_{fus}) = \mu_{eau}^{*, liq}(T'_{fus}) + R T'_{fus} \ln x_{eau}$$

$$\text{donc } \boxed{\mu_{eau}^{*, sol}(T'_{fus}) = \mu_{eau}^{*, liq}(T'_{fus}) + R T'_{fus} \ln x_{eau}} \quad (2)$$

238 - La relat de G-D va permettre d'établir un lien  
 entre  $\mu_{eau}^{*, sol}(T'_{fus})$  et  $\mu_{eau}^{*, sol}(T_{fus})$

et entre  $\mu_{eau}^{*, liq}(T'_{fus})$  et  $\mu_{eau}^{*, liq}(T_{fus})$

$$d\mu_{eau}^{*, liq} = -S_{eau}^{*, liq} dT$$

$$\int_{T_{fus}}^{T'_{fus}} d\mu_{eau}^{*, liq} = \int_{T_{fus}}^{T'_{fus}} -S_{eau}^{*, liq} dT$$

$\downarrow$   $S_{eau}$  indpt de  $T$

$$\mu_{eau}^{*, liq}(T'_{fus}) - \mu_{eau}^{*, liq}(T_{fus}) = -S_{eau}^{*, liq} (T'_{fus} - T_{fus})$$

$$\text{de } \hat{m} \rightarrow \mu_{eau}^{*, sol}(T'_{fus}) - \mu_{eau}^{*, liq}(T_{fus}) = -S_{eau}^{*, sol}(T'_{fus} - T_{fus})$$

(2) En injectant ds (2)

$$\begin{aligned} & \mu_{eau}^{*, liq}(T_{fus}) - S_{eau}^{*, liq} (T'_{fus} - T_{fus}) + R T'_{fus} \ln x_{eau} \\ &= \mu_{eau}^{*, sol}(T_{fus}) - S_{eau}^{*, sol} (T'_{fus} - T_{fus}) + R T'_{fus} \ln x_{eau} \end{aligned}$$

simplification d'après  
équilibre (1)

$$(T'_{fus} - T_{fus}) (-S_{eau}^{*, sol} + S_{eau}^{*, liq}) = R T'_{fus} \ln x_{eau}$$

$$\text{avec } \Delta_{fus} H = T_{fus} \Delta_{fus} S \quad \text{et } \Delta_{fus} S = S_{eau}^{*, liq} - S_{eau}^{*, sol}$$

$\hookrightarrow$  molaire  $\hookrightarrow$   $H_2O(l) = H_2O(s)$

$$(T'_{fus} - T_{fus}) \frac{\Delta_{fus} H}{T_{fus}} = R T'_{fus} \ln x_{eau}$$

$$\text{donc } \boxed{(T'_{fus} - T_{fus}) \Delta_{fus} H = R T_{fus} T'_{fus} \ln x_{eau}}$$

Q39 -

$$\ln x_{\text{eau}} = \ln(1 - x_{\text{sucrose}}) \approx -x_{\text{sucrose}}$$

DL en  $x_{\text{sucrose}} \ll 1$  (ordre 1)

$$\text{avec } T_{\text{fus}}' \approx T_{\text{fus}} \rightarrow T_{\text{fus}}' T_{\text{fus}} \approx T_{\text{fus}}^2$$

$$\text{donc (1.5)} \rightarrow \boxed{\frac{T_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}'}{\Delta T_{\text{fus}}} = \frac{R T_{\text{fus}}^2}{\Delta_{\text{fus}} H} x_{\text{sucrose}}}$$

$$K = \frac{R T_{\text{fus}}^2}{\Delta_{\text{fus}} H}$$

Q40 - AN  $K = 103 \rightarrow \boxed{x_{\text{sucrose}} = \frac{\Delta T_{\text{fus}}}{K} = [1,46 \cdot 10^{-2}]}$   
( $x_{\text{sucrose}} \ll 1$ )

$$M_{\text{sucrose}} = \frac{m_{\text{sucrose}}}{n_{\text{sucrose}}}$$

avec  $m_{\text{sucrose}} = x_{\text{sucrose}} \times m_{\text{tot}}$  et  $n_{\text{tot}} = n_{\text{sucrose}} + n_{\text{eau}} \approx n_{\text{eau}}$  ( $x_{\text{sucrose}} \ll 1$ )

$$\text{et } m_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{eau}}}{n_{\text{eau}}}$$

$$\text{donc } \boxed{M_{\text{sucrose}}} = \frac{m_{\text{sucrose}}}{x_{\text{sucrose}} \times \frac{m_{\text{eau}}}{n_{\text{eau}}}} = \left[ \frac{m_{\text{sucrose}}}{m_{\text{eau}}} \times \frac{n_{\text{eau}}}{x_{\text{sucrose}}} \right]$$

(Rq) Cette relation est équivalente à celle trouvée en Q37 -

Énoncé soluble à 15% en masse en resp d'étable, soit pour 100g

$$\begin{aligned} \text{de solut} &\rightarrow 15 \text{ g sucrose} \\ &\rightarrow 85 \text{ g d'eau} \end{aligned} \rightarrow \frac{m_{\text{sucrose}}}{m_{\text{eau}}} = \frac{15}{85}$$

$$\text{donc } \boxed{M_{\text{sucrose}} = 218 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\text{Q41 - } M_{\text{sucrose}} = \frac{\text{masse totale de sucrose}}{\text{qté totale de sucrose}} = \frac{m_{\text{sac}} + m_{\text{glu}} + m_{\text{fru}}}{n_{\text{sucrose}}}$$

$$\downarrow$$

masse molaire moyenne

$$= \frac{m_{\text{sac}} M_{\text{sac}} + m_{\text{glu}} \times M_{\text{glu}} + m_{\text{fru}} \times M_{\text{fru}}}{n_{\text{sucrose}}}$$

$$M_{\text{sucrose}} = x_{\text{sac}} M_{\text{sac}} + x_{\text{glu}} \times M_{\text{glu}} + x_{\text{fru}} M_{\text{fru}}$$

avec  $M_{\text{fru}} = M_{\text{glu}}$

$$M_{\text{sucrose}} = x_{\text{sac}} M_{\text{sac}} + (x_{\text{glu}} + x_{\text{fru}}) M_{\text{glu}}$$

et  $x_{\text{sac}} + x_{\text{glu}} + x_{\text{fru}} = 1 \rightarrow x_{\text{glu}} + x_{\text{fru}} = 1 - x_{\text{sac}}$

$$\text{donc } M_{\text{sucrose}} = x_{\text{sac}} M_{\text{sac}} + (1 - x_{\text{sac}}) M_{\text{glu}}$$

$$\hookrightarrow \boxed{x_{\text{sac}} = \frac{M_{\text{sucrose}} - M_{\text{glu}}}{M_{\text{sac}} - M_{\text{glu}}} = 0,23}$$

Proportion massique  $w_{\text{sac}} = \frac{m_{\text{sac}}}{m_{\text{sac}} + m_{\text{glu}} + m_{\text{fru}}}$

$$\frac{m_{\text{sucrose}}}{M_{\text{sac}}} = \frac{m_{\text{sac}} M_{\text{sac}}}{x_{\text{sac}} (m_{\text{sac}} + m_{\text{glu}} + m_{\text{fru}}) M_{\text{glu}}}$$

$$w_{\text{sac}} = \frac{m_{\text{sac}} M_{\text{sac}}}{x_{\text{sac}} M_{\text{glu}} (1 - x_{\text{sac}}) \frac{M_{\text{glu}}}{M_{\text{sac}}}}$$

$$\boxed{w_{\text{sac}} = 0,37}$$