

SESSION 2023

**AGRÉGATION
CONCOURS EXTERNE**

**Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : PHYSIQUE**

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 5 heures

Calculatrice autorisée selon les modalités de la circulaire du 17 juin 2021 publiée au BOEN du 29 juillet 2021.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Il appartient au candidat de vérifier qu'il a reçu un sujet complet et correspondant à l'épreuve à laquelle il se présente.

Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier.

Le fait de rendre une copie blanche est éliminatoire

Tournez la page S.V.P.

A

INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie

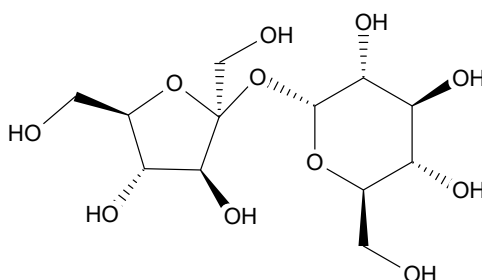
Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAE	1500A	102	0386

Les confiseries : fabrication et nutrition

*« Te raconter un peu comment j'étais, minot
Les bombecs fabuleux qu'on piquait chez l'marchand
Car-en-sac et Minto, caramels à un franc
Et les Mistral Gagnants »
Mistral Gagnant, Renaud*

Une confiserie est un produit alimentaire fabriqué à partir de l'ingrédient communément appelé le « sucre » dont voici quelques exemples (liste fort heureusement non exhaustive) : barbe à papa, sucre d'orge, loukoums, fraises tagada©, caramels, marrons glacés, etc. D'un point de vue chimique, le « sucre » est un corps pur, constitué de la seule espèce chimique saccharose :



Structure de la molécule de saccharose

La confection des sucreries préférées des enfants nécessite une bonne compréhension, à la fois des propriétés thermodynamiques des mélanges de sucre en présence d'eau mais également des transformations qui sont réalisées au cours des processus de préparation et de fabrication des constituants qui sont ajoutés aux formules pour donner goût, couleur, etc.

La filière sucrière française se développe depuis le début du XIX^{ème} siècle. Elle est saisonnière et rurale du fait qu'elle exploite la betterave. Il s'agit d'une industrie lourde, dont un des débouchés est la confiserie. A l'échelle mondiale, la majeure partie du secteur est détenue par les cinq plus grandes entreprises de cette branche d'activité. Elles pèsent plusieurs milliards de dollars et emploient un demi-million de personnes dans le monde.

Le sujet comporte 5 parties indépendantes qui couvrent un large spectre de la chimie liée à la fabrication, à l'étude et à la consommation des sucreries.

Partie 1 – Étude cinétique de l'hydrolyse du saccharose

Partie 2 – Synthèse de certains constituants de l'arôme de fraise

Partie 3 – Étude de colorants alimentaires

Partie 4 – Description thermodynamique du mélange eau – saccharose

Partie 5 – Informations nutritionnelles

Données

Nom	Notation (si utile)	Formule	Masse molaire (g · mol ⁻¹)
Saccharose	S	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342,296
Eau	E	H ₂ O	18,015
Dioxyde de carbone		CO ₂	44,010
Dioxygène		O ₂	31,999
Acétate de sodium		Na ⁺ , CH ₃ COO ⁻	82,034
Butanoate d'éthyle	A1	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,160
Furanéol	A2	C ₆ H ₈ O ₃	128,125
Acide butanoïque		C ₄ H ₈ O ₂	88,105
Ethanol		C ₂ H ₆ O	46,068

Tableau D-1 - Informations générales sur quelques composés

Nom	État De 298 K à 310 K	Enthalpie standard de formation (298 K) $\Delta_f H^0$ (kJ · mol ⁻¹)	Entropie standard molaire absolue (298 K) S^0 (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	Capacité thermique molaire standard à pression constante (298-310 K) C_p^0 (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)
Saccharose	Solide	-2 221,20	392,40	425,5
Eau	Liquide	-285,83	69,95	75,3
Dioxyde de carbone	Gaz	-393,51	213,79	37,4
Dioxygène	Gaz	0,00	205,15	29,4

Tableau D-2 - Données thermodynamiques pour certains composés

Nom	Formule	pK _a dans l'eau à 298 K
Acide acétique	CH ₃ COOH	4,8
Acide benzoïque	C ₆ H ₅ COOH	4,2
Acide chlorhydrique	HCl	-6,3
Soude	NaOH	14,0
Phénol	C ₆ H ₅ OH	9,95

Tableau D-3 - Données relatives aux propriétés acido-basiques de certains composés

Nom / notation	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)	Densité par rapport à l'eau (à 20°C)
Butanoate d'éthyle	-93	121	0,88
Furanéol – A2	73		
Acide Butanoïque	-8	164	0,96
Éthanol	-114	79	0,79
Eau	0	100	1,00

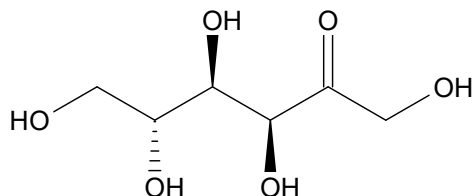
Tableau D-4 – Données relatives aux changements d'état et à la densité de quelques composés sous une pression standard $p^0 = 1$ bar

Élément	H	C	O	Ti	Al	Ca
Numéro atomique (Z)	1	6	8	22	13	20

Tableau D-5 - Numéros atomiques de quelques éléments d'intérêt

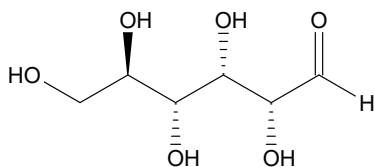
Représentations topologiques de certains constituants abordés dans le sujet

- La forme linéaire du D-fructose :

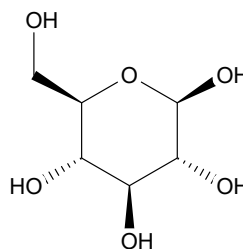


- Le D-glucose existe en solution aqueuse sous plusieurs structures cycliques très majoritaires, en équilibre avec une petite proportion de la structure linéaire. Deux formes du glucose sont représentées ci-après :

D-Glucose linéaire



β -D-Glucose cyclique



<p>Composé A1</p>	<p>Composé B</p>
<p>Composé A2</p>	<p>Composé C</p>
<p>Dioxane</p>	

Groupe fonctionnel	Déplacement chimique (ppm)
CH ₃ saturé	~ 1
CH ₂ saturé	1 - 2
CH saturé	1 - 2
CH ₃ -C=O	2,0 - 2,7
CH ₃ -C=	1,9 - 2,7
CH ₃ -O	3,5 - 4
H ₂ C=	4,5 - 6
HC=	4,5 - 7,5
C=C-OH	5 - 8
RCHO	9,5 - 10

Tableau D-6 – Table de quelques déplacements chimiques en RMN ¹H

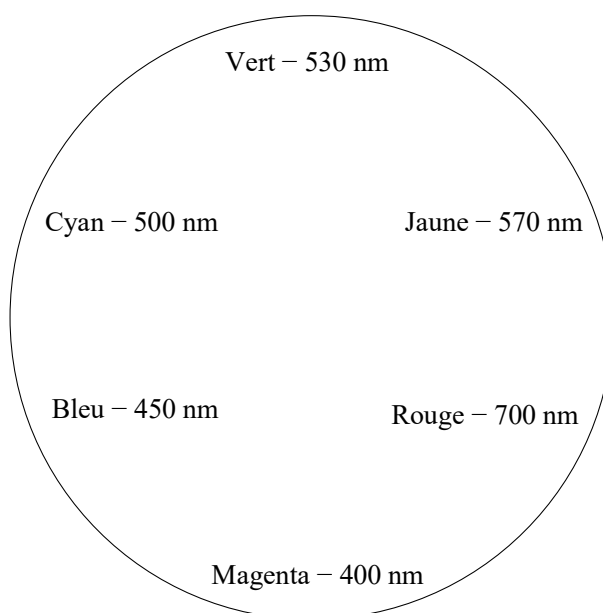


Figure D-7 – Représentation simplifiée du cercle chromatique de Chevreul

Autres propriétés

Propriétés de l'acide butanoïque :

- Miscible dans l'éthanol

Potentiel standards à 298 K :

Couple oxydant / réducteur	H ₂ O(l)/H ₂ (g)	O ₂ (g)/H ₂ O(l)
Potentiel standard (V) à pH =0	0,00	1,23

**Extrait du programme de l'enseignement de spécialité physique-chimie
pour la santé de la classe de première de la série ST2S - Bulletin Officiel
spécial n° 1 du 22 janvier 2019**

<u>Notion et contenus</u>	<u>Connaissances et capacités exigibles. Activités expérimentales supports de la formation</u>
Glucides	Identifier quelques fonctions présentes dans les glucides, les lipides, les protéines. Savoir que les molécules de glucose, de fructose et de lactose existent sous forme linéaire ou cyclique. <i>Mettre en œuvre un protocole permettant de différencier les fonctions aldéhyde et cétone dans les glucides.</i>
Eau, molécule polaire	Définir une liaison polaire. Donner la représentation de la molécule d'eau prenant en compte la comparaison de l'électronégativité des atomes d'hydrogène et d'oxygène.
Solubilité de substances moléculaires dans l'eau	Justifier qualitativement la solubilité des glucides dans l'eau.

Constantes universelles

Constante des gaz parfaits :	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Constante de Faraday :	$\mathcal{F} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante d'Avogadro :	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Définition d'une réaction de combustion

Une réaction de combustion totale d'une espèce chimique de type $C_xH_yO_z$ correspond à l'oxydation complète de cette espèce, en présence de dioxygène, écrite avec un coefficient stœchiométrique de 1 pour l'espèce considérée. Cette réaction forme de l'eau et du dioxyde de carbone. L'état physique de l'eau dépend de la température à laquelle la combustion se déroule.

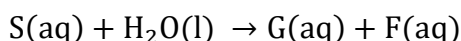
Conversion Kelvin (K) – degré Celsius (°C)

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

**Sauf mention contraire, il est demandé aux candidats d'utiliser les unités SI
pour toutes les applications numériques.**

Partie 1 - Étude cinétique de l'hydrolyse du saccharose

Au cours de la fabrication des sucreries, le saccharose est dissous dans l'eau. Cette espèce chimique est susceptible de s'hydrolyser dans ce milieu en donnant du glucose et du fructose. Il est important de connaître la cinétique de cette transformation pour garantir les quantités de saccharose présentes dans les produits finis. Dans cette partie, pour simplifier les notations, le saccharose sera noté « S », le glucose « G » et le fructose « F ». La connaissance de leurs formules brutes n'est pas nécessaire à la résolution de cette partie. La cinétique de cette réaction a été très abondamment étudiée, grâce au suivi temporel du pouvoir rotatoire du milieu réactionnel. L'hydrolyse du saccharose a pour équation :



On considère l'hydrolyse du saccharose S, en milieu aqueux, tamponné à pH = 5,0. On effectue, par polarimétrie, des mesures de la concentration (en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) du saccharose, en solution aqueuse tamponnée à pH = 5,0, au cours du temps, t , (en min). Les résultats sont donnés dans le tableau 1-1. La température à laquelle est réalisée cette expérience est constante mais inconnue, et notée T_R .

t (min)	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
[S] ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	10,0	8,63	7,40	6,38	5,49	4,74	4,07	3,51	3,01	2,59	2,23

Tableau 1-1 – Évolution temporelle de la concentration en saccharose.

On suppose que la réaction est d'ordre partiel 1 par rapport à S et d'ordre global égal à 1. On notera k la constante cinétique de la réaction.

1. Définir une solution tampon. Proposer, en expliquant, une méthode pour préparer un volume $V_r = 1,0$ L de solution tampon à pH = 5,0, avec, à disposition, un sel d'acétate de sodium pur à l'état solide, deux solutions d'acide chlorhydrique HCl et d'hydroxyde de sodium NaOH, à des concentrations égales à $c = 0,20$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en quantités illimitées. Préciser les précautions à observer lors de cette préparation.
2. Reproduire, sur la copie, les formules du glucose et du fructose telles qu'indiquées dans les données, puis identifier et nommer les fonctions chimiques.
3. Représenter la conformation la plus stable du glucose cyclique (β -D-glucose) en justifiant.
4. Définir la vitesse de la réaction v à partir de l'avancement volumique. Relier la vitesse de la réaction à la vitesse de disparition du saccharose.
5. Écrire la loi de vitesse de façon générique puis en déduire l'expression de la concentration de S au cours du temps.

D'un point de vue numérique, il est possible de calculer la constante à l'aide d'une régression linéaire (méthode 1) ou bien d'estimer sa valeur pour chaque mesure et de faire une moyenne (méthode 2).

6. Indiquer quelle méthode est la plus précise (aucun développement mathématique n'est nécessaire). Calculer la constante de vitesse en justifiant l'unité.
7. Déterminer le temps de demi-réaction. Estimer au bout de combien de temps la concentration initiale a été divisée par $1024 = 2^{10}$.

La principale difficulté est de conserver une concentration constante en saccharose lors de l'échauffement d'une grande quantité de solution eau-saccharose (sirop) jusqu'à la température d'ébullition. On admet que, dans les mêmes conditions de pH que précédemment, on obtient les résultats donnés dans le tableau 1-2 (E. Tombari, G. Salvetti, C. Ferrari et G. P. Johari (2007), *J. Phys. Chem. B*, **111**, 496-501).

T (K)	300	305	310	315	320
$k \times 10^5 (s^{-1})$	$1,805 \pm 0,005$	$3,83 \pm 0,01$	$7,29 \pm 0,03$	$14,7 \pm 0,1$	$28,2 \pm 0,2$

Tableau 1-2 – Évolution de la constante cinétique d'hydrolyse du saccharose en fonction de la température.

8. Rappeler la loi d'Arrhenius, couramment suivie, liant la constante cinétique à une énergie d'activation en fonction de la température. Le facteur pré-exponentiel sera noté Z . Calculer l'énergie d'activation en précisant les éventuelles approximations faites. Estimer alors la température T_R .
9. En admettant que la réaction soit légèrement exothermique, représenter schématiquement le profil énergétique au cours de la réaction en fonction d'une coordonnée de réaction si l'on admet que la constante suit la loi d'Arrhenius.

Le mécanisme de la réaction d'hydrolyse se fait, en réalité, en plusieurs étapes (voir, par exemple, J. G. Dawber, D. R. Brown, et R. A. Reed (1966), **43**, 34-35).

10. Commenter le choix d'une représentation du profil énergétique en fonction d'une hypothétique coordonnée de réaction dans le cas présent.

Partie 2 - Synthèse de certains constituants de l'arôme de fraise

Les confiseries contenant de l'arôme de fraise sont nombreuses. Cet arôme est en réalité constitué d'un mélange de nombreuses espèces chimiques. On étudie les synthèses de deux d'entre elles, le butanoate d'éthyle A1 et le furanéol A2 (Demole, G. B. (1973) *Journal of Organic Chemistry*, 123-125). Ce dernier, à l'odeur caramélisée, est très présent dans l'arôme de fraise et d'ananas.

11. Expliquer les différences entre les notions de molécule chirale et de diastéréoisomères.
12. Donner le mécanisme de la synthèse du composé (A1) à partir de l'acide butanoïque et de l'éthanol en milieu acide. Préciser la nature des étapes.
13. Proposer un catalyseur en justifiant le choix.
14. Schématiser le montage à reflux à mettre en œuvre et citer une méthode de caractérisation du produit.
15. Sachant que la réaction conduit à un équilibre, proposer deux méthodes pour améliorer le rendement.
16. Représenter l'énantiomère (2R) du composé (A2) en expliquant à partir des règles permettant d'établir la configuration absolue d'un carbone asymétrique.

On fait réagir le composé (B) avec du dibrome, dans le dioxane en présence de base. On obtient alors le composé dibromé symétrique (C). On rappelle que la molécule Br₂ est polarisable à l'approche d'un site riche en électrons.

17. Proposer un mécanisme en justifiant le caractère acide des protons du composé (B).
18. On réalise l'hydrolyse en milieu acide du composé (C). Proposer une succession d'intermédiaires permettant d'expliquer la formation du furanéol (A2).
19. En fin de synthèse, du carbonate de sodium est ajouté. Préciser son rôle.
20. Une extraction est réalisée trois fois à l'aide d'éther. Donner le but de cette opération. Expliquer son principe et détailler sa réalisation expérimentale.
21. Attribuer les pics du spectre RMN du proton du furanéol (A2) présenté en figure 2-1 en expliquant la démarche.

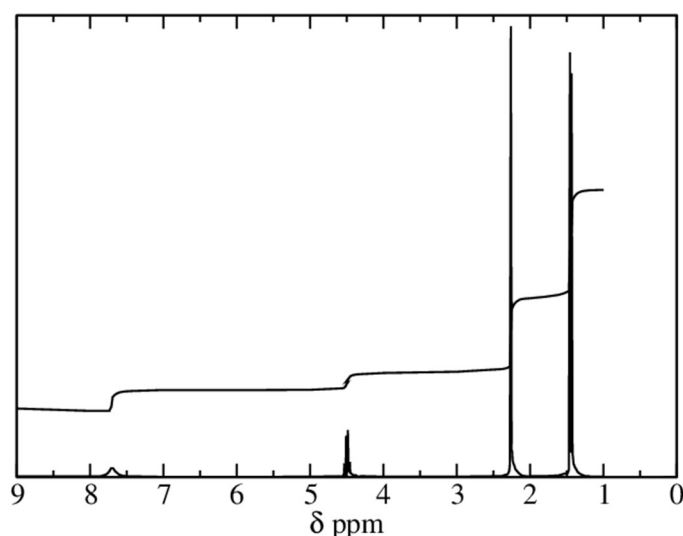


Figure 2-1 - spectre RMN du furanéol (A2)

Partie 3 – Étude de colorants alimentaires

Des insectes dans les bonbons

L'acide carminique est un colorant alimentaire rouge très utilisé dans l'industrie agroalimentaire. On l'obtient à partir de cochenilles écrasées.

Sa structure est donnée sur la figure 3-1.

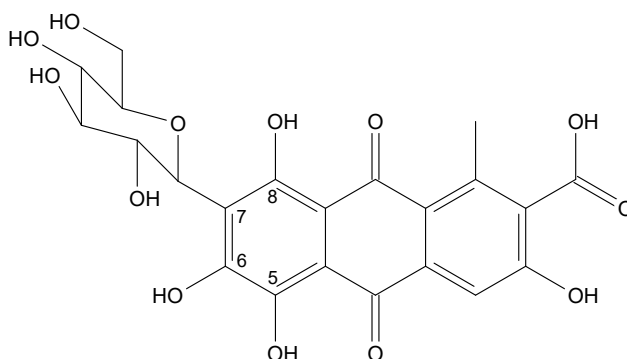


Figure 3-1 - Structure de l'acide carminique

On donne en informations complémentaires les pK_a dans l'eau de l'acide carminique, à 298 K :

pK_a	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	pK_{a4}
Valeur	2,9	5,3	8,9	12,4

22. Rappeler la définition du pH dans l'eau.
23. Citer l'appareil qui permet de mesurer le pH. Préciser la nature et le rôle des électrodes utilisées.
24. Identifier tous les protons de l'acide carminique susceptibles d'être libérés dans l'eau ($0 < \text{pH} < 14$).
25. Identifier le proton de la première acidité ($pK_{a1} = 2,90$) et justifier l'écart de pK_a par rapport à la valeur plausible attendue.
26. Attribuer la deuxième acidité entre les trois fonctions phénols portées par les carbones 5, 6 et 8 en justifiant.
27. On n'observe pas de cinquième acidité de cette espèce chimique. Proposer une explication.

Les spectres d'absorption de l'acide carminique en solution aqueuse (Gianna Favaro, C. M. (2001). *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 192-197) à plusieurs valeurs de pH sont donnés, page 9, sur la figure 3-2.

28. Rappeler le principe de la mesure d'absorbance. Préciser en particulier la loi de Beer-Lambert, son domaine de validité. Expliquer ce qu'est le « blanc » et comment il convient de le réaliser dans le cas présent.
29. Indiquer la gamme de longueurs d'ondes correspondant au visible. Proposer une explication qui permette de comprendre dans quel intervalle de longueurs d'ondes absorbe un composé dont la couleur est rouge.
30. Justifier que la couleur de l'acide carminique change si le pH augmente.

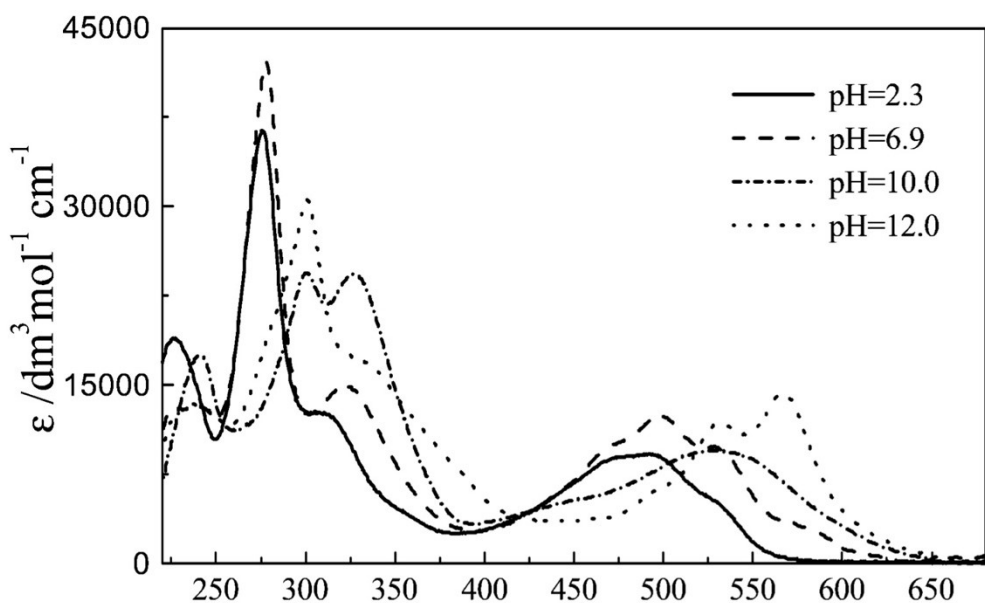


Figure 3-2 - Spectres d'absorbance de l'acide carminique

En présence d'aluminium (III), l'acide carminique (AC) forme un complexe communément appelé carmin, qui donne, avec les ions Ca^{2+} , un sel de formule $\text{Ca}^{2+}, [\text{Al}(\text{AC})_2\text{OH}]^{2-}$.

31. Justifier le degré d'oxydation stable de l'aluminium et celui du calcium.

On donne la structure du complexe similaire avec l'alizarine (Michael Harris, 2009), noté Ali : $\text{Ca}^{2+}, [\text{Al}(\text{Ali})_2\text{OH H}_2\text{O}]^{2-}$.

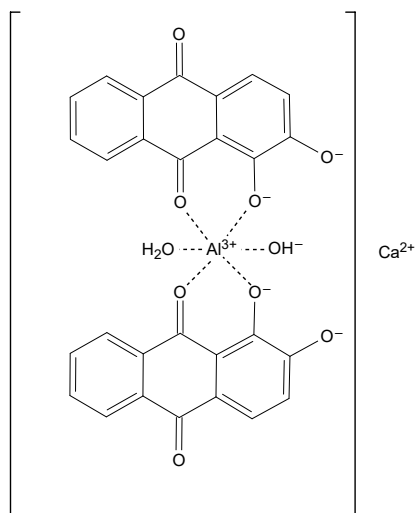


Figure 3-3 – Structure de l'alizarine

32. Proposer une structure plausible pour le carmin. Justifier qualitativement que la constante de complexation doit être très importante.

Quand le dioxyde de titane n'est plus le bienvenu

Jusqu'à très récemment, le dioxyde de titane, sous forme de nanoparticules, colorant nommé E171, était présent dans de nombreuses confiseries. La synthèse de ces nanoparticules de dioxyde de titane nécessite la formation d'un précurseur le tétraisopropylate de titane, lui-même obtenu à partir du tétrachlorure de titane. Le but de cette partie est d'étudier comment il est possible d'obtenir le chlorure de titane en solution.

On donne le diagramme potentiel pH simplifié du titane.

- On considère les espèces suivantes présentes en solution :
 $\text{Ti}^{2+}(\text{aq}), \text{Ti}^{3+}(\text{aq}), \text{TiO}^{2+}(\text{aq}), \text{HTiO}_3^-(\text{aq})$
- On considère les espèces suivantes à l'état solide :
 $\text{Ti}(\text{s}), \text{Ti}(\text{OH})_2(\text{s}), \text{Ti}(\text{OH})_3(\text{s}), \text{TiO}(\text{OH})_2(\text{s})$
- Aux frontières, la concentration des espèces en présence dissoutes contenant du titane vaut $u = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$.

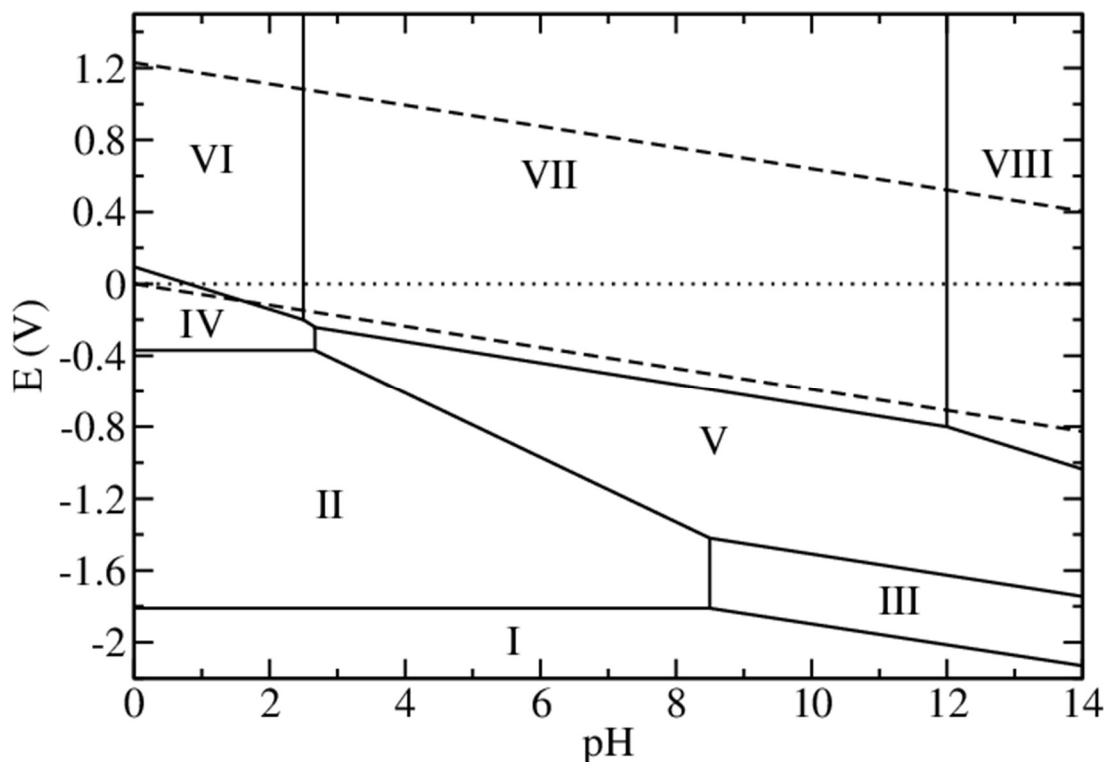


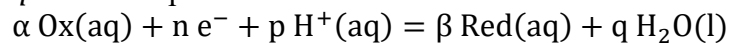
Figure 3-4 - Diagramme potentiel pH simplifié du titane

On prendra, à 298 K :

$$\frac{RT}{F} \times \ln 10 \approx 0,059 \text{ V}$$

33. Définir un oxydant et un réducteur.

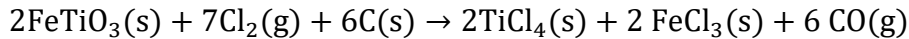
34. Rappeler l'équation de Nernst pour un couple oxydant-réducteur pour lequel la demi-équation électronique fait apparaître un échange de n moles d'électrons, en présence de p moles de protons selon :



35. Préciser la géométrie de $\text{TiO}(\text{OH})_2$ en expliquant la démarche.

36. Donner les expressions des droites des deux potentiels de l'eau en fonction du pH. On considèrera que les gaz sont à des pressions de 1 bar. Pour chaque frontière, préciser l'élément dont le degré d'oxydation change. Donner les valeurs de ces degrés d'oxydation dans toutes les formes de l'eau impliquées dans les couples considérés.
37. Attribuer les domaines I à VIII en justifiant brièvement.
38. Définir la notion d'une espèce chimique amphotère et préciser celles qui sont présentes dans le diagramme du titane.
39. Indiquer, en justifiant, si le domaine VII est un domaine d'existence ou de prédominance.
40. Exprimer l'équation de la frontière du couple « j » : $\text{HTiO}_3^- / \text{Ti(OH)}_3$. Calculer la valeur théorique de la pente. Estimer, à l'aide du diagramme, le potentiel standard E_j^0 du couple $\text{HTiO}_3^- / \text{Ti(OH)}_3$.
41. Préciser quel degré d'oxydation du titane est stable dans l'eau. En déduire la (ou les) espèce(s) susceptible(s) d'intervenir dans la synthèse du tétrachlorure de titane. La fin de cette étude se focalisera uniquement sur cette (ces) espèce(s).

On donne la réaction de synthèse du tétrachlorure de titane :



On représente également, sur la figure 3-5, le diagramme potentiel-pH du fer pour une température de 298 K. Aux frontières, la concentration des espèces en présence dissoutes contenant du fer vaut $\nu = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$.

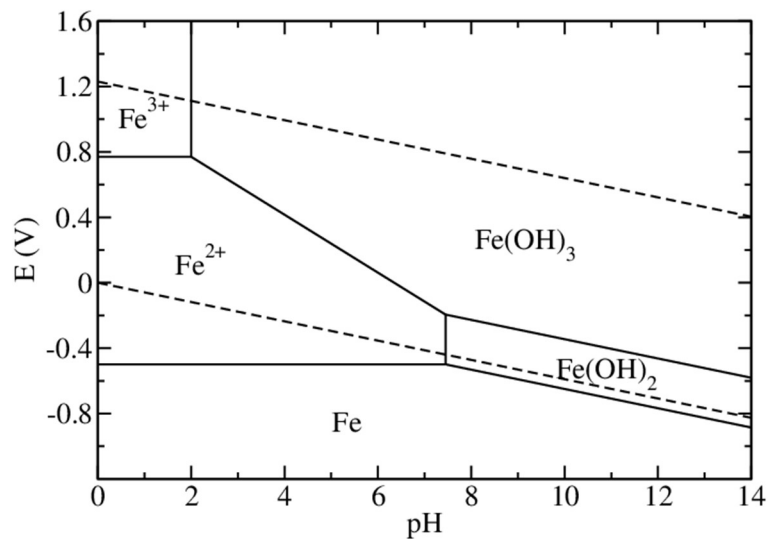


Figure 3-5 - Diagramme potentiel pH des principales formes du fer.

42. Écrire la réaction permettant d'obtenir $\text{FeTiO}_3(\text{s})$. Pour cela on dispose d'une solution de sulfate de fer (II), composé fortement soluble dans l'eau. On justifiera soigneusement les choix effectués.

Partie 4 - Description thermodynamique du mélange eau – saccharose

Les procédés de fabrication de nombreuses sucreries nécessitent le chauffage de mélanges eau-saccharose, communément appelé sirop. Il est nécessaire de connaître leurs propriétés et donc d'en réaliser une étude thermodynamique.

On considère un mélange eau – saccharose. Dans toute cette partie, ce mélange sera considéré comme un mélange binaire (une seule forme du saccharose est considérée dans l'eau à pH = 7). On cherche à caractériser deux phénomènes : l'élévation de la température d'ébullition et la limite de solubilité. Ils sont modélisés dans le diagramme des états du saccharose dans l'eau comme montré sur la figure 4-1.

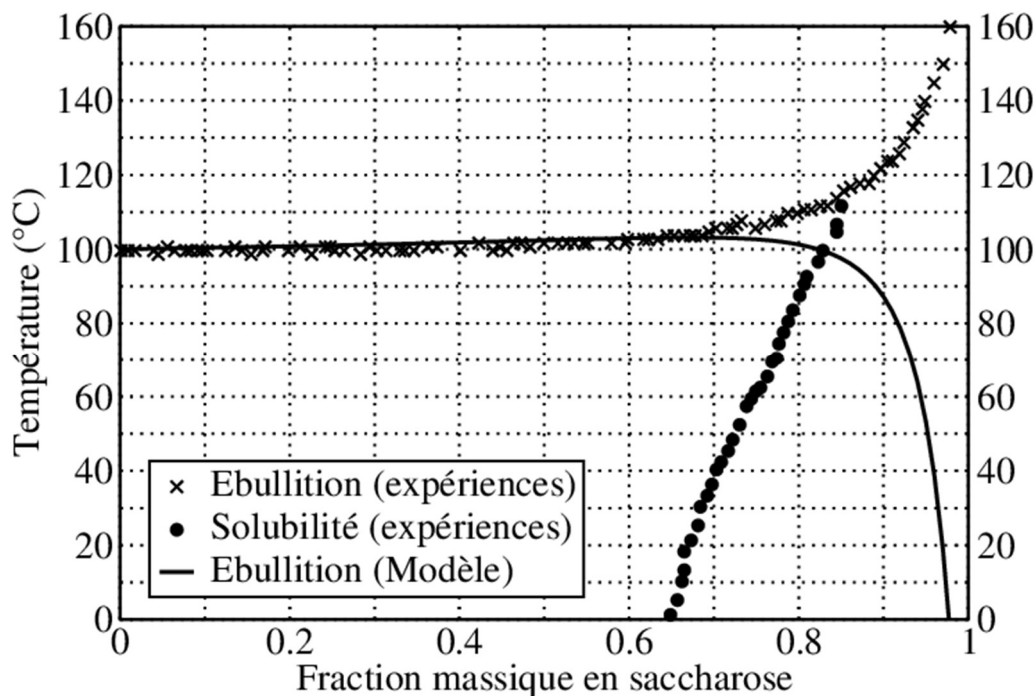


Figure 4-1 - Mélange eau – saccharose :
température d'ébullition du mélange (croix : mesures expérimentales,
trait plein : modèle développé dans le sujet).
Limite de solubilité du saccharose (ronds pleins : mesures
expérimentales)

Préambule (adapté de Prigogine, I. (1957). *The Molecular Theory of Solutions*. New York: North-Holland Publishing Company):

Le système est composé de deux phases, liquide et vapeur, mais seule l'eau est en phase vapeur compte tenu de la différence de volatilité des deux espèces. On considère que la phase vapeur suit la loi des gaz parfaits.

Les grandeurs qui font référence à l'eau sont notées avec l'indice « e » et celles faisant référence au saccharose avec « s » (par exemple, x_s représente la fraction molaire en saccharose et x_e désigne la fraction molaire en eau dans la phase liquide).

Dans tout ce qui suit, on étudie des fonctions d'état Z extensives (*i.e.* homogènes d'ordre 1), dans le cas de mélanges binaires :

$$Z(T, P, \{\lambda \cdot n_i\}_{i=1,2}) = \lambda \cdot Z(T, P, \{n_i\}_{i=1,2}).$$

On donne la relation d'Euler pour une telle fonction :

$$Z(T, P, \{n_i\}_{i=1,2}) = n_1 z_1 + n_2 z_2,$$

avec

$$z_i = \left. \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_j, j \neq i}.$$

On donne l'expression du potentiel chimique d'une espèce i , dans une phase ϕ , noté $\mu_i^{(\phi)}$ en fonction de son activité $a_i^{(\phi)}$ et d'un potentiel chimique de référence :

$$\mu_i^{(\phi)} = \mu_i^{\text{ref},(\phi)} + RT \cdot \ln a_i^{(\phi)},$$

L'activité d'une espèce est une grandeur sans unité et, dans un système donné, elle dépend de la composition et des conditions de ce système :

- Mélange idéal liquide : $a_i^{\text{id}} = x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$,
- Mélange idéal gazeux : $a_i^{\text{id}} = \frac{p_i}{p_0}$ avec p_i la pression, dite partielle, qu'aurait le gaz s'il était seul dans le même volume à la même température.

Par ailleurs, lorsque le système n'est pas idéal, on traite l'écart à l'idéalité comme une perturbation de l'idéalité par un coefficient d'activité, noté γ_i , qui peut lui-même contenir une dépendance en fonction de la composition :

$$a_i = \gamma_i \times a_i^{\text{id}}.$$

43. Écrire le potentiel chimique de l'eau dans les deux phases, $\mu_e^{(l)}$ et $\mu_e^{(g)}$ en fonction du potentiel chimique standard en phase gaz $\mu_e^{0,(g)}$, de la pression du gaz P , du potentiel chimique de corps pur de l'eau liquide $\mu_e^{*,(l)}$ et de l'activité de l'eau $a_e^{(l)}$ dans le mélange liquide.

44. Rappeler les hypothèses relatives au modèle du gaz parfait.

45. Montrer qu'à l'équilibre lorsque les conditions de température et de pression sont fixées :

- pour l'eau pure (avec P_e^* la pression de l'eau en phase vapeur en équilibre avec l'eau liquide, nommée pression de vapeur saturante) :

$$\mu_e^{*,(l)} = \mu_e^{0,(g)} + RT \cdot \ln \frac{P_e^*}{P_0},$$

- pour l'eau dans le mélange (avec la pression partielle en eau $P_e \neq P_e^*$)

$$\mu_e^{*,(l)} + RT \cdot \ln a_e^{(l)} = \mu_e^{0,(g)} + RT \cdot \ln \frac{P_e}{P_0}.$$

46. Définir un mélange idéal. Définir les conditions d'état standard pour les phases liquides et gazeuses.

47. En déduire la relation liant l'activité de l'eau dans le mélange liquide, la pression de l'eau gaz et la pression de vapeur saturante dans les mêmes conditions.

Étude de l'élévation de la température (Mathlouthi, M. S. (2006). *Food Chemistry*, 346-370.)

Le but principal de cette partie est d'obtenir « l'élévation de la température » de vaporisation du système eau-saccharose en fonction de la teneur en saccharose, c'est-à-dire la différence entre la température d'ébullition du mélange et la température d'ébullition de l'eau pure. Pour se faire, on constate tout d'abord que le mélange **liquide** eau-saccharose n'est pas idéal. On tente de le modéliser selon le modèle dit des « solutions strictement régulières ». L'activité de l'eau y prend la forme suivante :

$$a_e^{(l)} = \gamma_e \cdot x_e = \exp[\alpha(1 - x_e)^2] \cdot x_e$$

Avec γ_e et x_e le coefficient d'activité et la fraction molaire d'eau liquide. Le coefficient α est un paramètre d'interaction qui est proportionnel à la différence entre l'interaction entre deux espèces différentes et la moyenne des interactions entre espèces identiques :

$$\alpha = \varpi \times \left[\epsilon_{AB} - \frac{1}{2} \cdot (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \right],$$

Avec ϖ un paramètre dont on n'étudiera pas l'influence ici. Dans les conditions étudiées dans cette partie, on considère :

$$\alpha \approx 5,675$$

48. Montrer que cette expression du coefficient d'activité est valide si le mélange tend à l'idéalité.
49. Pour un mélange binaire, rappeler la différentielle de G en fonction de T , P et des quantités de matières de l'eau et du sucre. En déduire, à l'aide de la relation d'Euler pour un mélange binaire liquide, la relation de Gibbs-Duhem, exprimée en fractions molaires :

$$x_e \cdot d\mu_e^{(l)} + x_s \cdot d\mu_s^{(l)} = 0.$$

50. En admettant que le coefficient d'activité du saccharose dans le mélange s'exprime de façon similaire à celui de l'eau : $\gamma_s = \exp[\alpha_s(1 - x_s)^2]$ et, en s'appuyant sur la relation démontrée à la question précédente, montrer que $\alpha_s = \alpha$.

On considère de plus que la pression de l'eau en phase vapeur (en équilibre avec l'eau pure ou avec le mélange) suit l'équation d'Antoine (A , B et C sont des paramètres, T la température d'équilibre de vaporisation) :

$$P = P^0 \cdot \exp \left[A - \frac{B}{T + C} \right],$$

Où, dans l'intervalle de température considéré :

- $A = 11,70$
- $B = 1660 \text{ K}$
- $C = -46 \text{ K}$

51. Montrer alors, en justifiant précisément les approximations ainsi que ce que vaut T_0 , qu'il est possible d'obtenir la relation

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

52. Exprimer l'élévation de la température d'ébullition $T - T_0$ en fonction des différents paramètres. On pourra s'aider de l'approximation suivante : $(T + C) \cdot (T_0 + C) \approx (T_0 + C)^2$. A pression ambiante, calculer cette élévation pour les compositions en masse en saccharose de 5, 30, 50 et 80 %.
53. Commenter qualitativement le modèle à l'aide des résultats numériques obtenus et de la figure 4-1.

Étude de la solubilité du saccharose dans l'eau (Peacock, M. S. (1997). *Zuckerind*, 380-387).

Pour étudier la solubilité du saccharose dans l'eau, on écrit un programme python. On commence par exprimer les relations des grandeurs qui seront calculées. On définit, dans un mélange binaire de composition x_e , pour une fonction d'état Z , la grandeur de mélange associée :

$$\Delta_{\text{mel}}Z = Z(x_e, 1 - x_e) - Z_e^* - Z_s^*$$

Avec $Z(x_e, 1 - x_e)$ la valeur de Z dans le mélange, Z_e^* et Z_s^* les valeurs des sous-systèmes « eau » et « saccharose » purs avant le mélange.

54. Démontrer, à l'aide de la relation d'Euler, que l'expression de l'enthalpie de mélange à l'aide des potentiels chimiques s'exprime en fonction de x_e de la façon suivante :

$$\Delta_{\text{mel}}G = n_e \cdot RT \cdot \ln(x_e) + n_s \cdot RT \cdot \ln(x_s) + \alpha \cdot RT \cdot x_s \cdot x_e \cdot (n_s + n_e)$$

En déduire alors, en fonction de la fraction molaire en eau x_e et du coefficient α , l'expression de la fonction g_0 définie par :

$$g_0 = \frac{\Delta_{\text{mel}}G}{nRT},$$

avec $n = n_e + n_s$ le nombre de mole total du système.

Préciser l'unité dans laquelle s'exprime cette fonction g_0 .

Le modèle obtenu ne permet pas de décrire le comportement de la solution à forte teneur en saccharose. Pour cela, on introduit un terme supplémentaire, purement déstabilisant, tel que, pour $x_e > x_u$:

$$g = g_0 + \frac{\beta}{(x_u(T) - x_e)^2}$$

55. Interpréter le sens du paramètre $x_u(T)$ et donner, en expliquant, le signe de β .

On donne ci-après la figure représentant g , ainsi que le code ayant permis d'établir la figure 4-2.

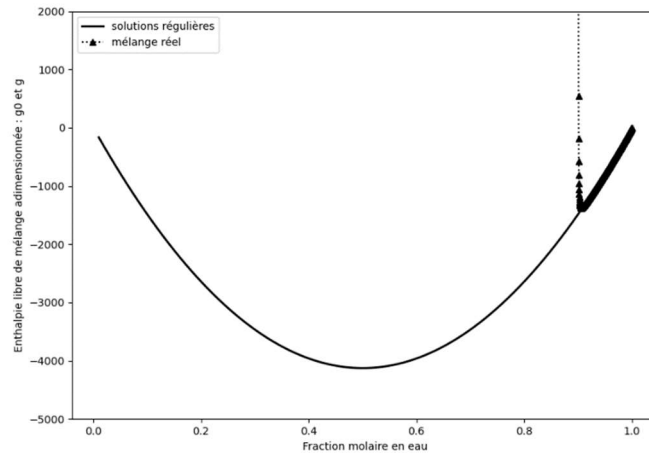


Figure 4-2 - Modélisation de l'enthalpie libre de mélange adimensionnée pour le mélange liquide eau-saccharose, pour une température inférieure au point d'ébullition.

```

#### librairies
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
#### paramètres et ensemble des fractions molaires
alpha = -16500
xAll = np.linspace(0,1,100)
xChunk = np.linspace(0.9,1,500)
#### fonctions
g0 = xAll*np.log(xAll) + (1-xAll)*np.log(1-xAll) + alpha*xAll*(1-xAll)
g = xChunk*np.log(xChunk) + (1-xChunk)*np.log(1-xChunk) \
  + alpha*xChunk*(1-xChunk) \
  + 1.3e-3*np.power(0.9-xChunk,-2)

#### Représentation
plt.plot(xAll,g0,label='solutions régulières',color='black',linewidth=2)
plt.plot(xChunk,g,label='mélange réel',color='black',marker='^',linestyle=':')
plt.ylim(-5000,2000)
plt.xlabel('Fraction molaire en eau')
plt.ylabel('Enthalpie libre de mélange adimensionnée : g0 et g')
plt.legend()
plt.show()

```

56. Justifier, à l'aide de la figure 4-2, que le système se sépare en deux phases (phénomène de démixion) entre le sirop et du saccharose solide. Estimer la composition massique maximale du sirop en saccharose et en déduire, à l'aide de la figure 4-1, la température à laquelle on se trouve. Cette valeur de composition massique maximale est appelée solubilité. Commenter, d'un point de vue didactique, le choix délicat de cette terminologie.
57. Sachant que cette composition maximale en saccharose augmente avec la température, conclure sur l'enthalpie de dissolution du saccharose solide.
58. En s'appuyant sur le code ayant permis d'établir la figure 4-2, donner les valeurs de β et x_u . Expliquer le rôle des lignes commençant par le symbole « # ». Préciser le rôle de l'instruction « plt.legend() ». Identifier l'instruction qui a été écrite sur plusieurs lignes et expliquer comment cela a-t-il été rendu possible.

Partie 5 - Informations nutritionnelles

La consommation excessive de sucreries peut nuire à la santé. Comme cela est mentionné dans le Programme national nutrition santé (PNNS), l'objectif est « d'améliorer la qualité nutritionnelle des aliments », en particulier par la « diminution des sucres ».

La loi de modernisation du système de santé du 26 janvier 2016 a rendu possible l'apport d'un système d'information nutritionnelle sur les produits alimentaires. Le nutriscore élaboré par l'Équipe de Recherche en Épidémiologie Nutritionnelle de l'Université Paris 13 (EREN) a été choisi par le ministère de la santé. Ce logo n'est pas imposé, mais peut être utilisé dans le cadre d'une démarche volontaire des entreprises et des distributeurs.

La méthode de calcul du nutriscore est basée sur le calcul d'un indice Nu , tel que :

$$Nu = N - P,$$

avec N les points « négatifs » de l'aliment et P les points « positifs ». Les points N se déterminent comme la somme des contributions de chaque colonne du tableau 5-1, à savoir l'énergie (estimée à partir de l'enthalpie de combustion), les quantités de sucres, de graisses et de sodium. Les points P , quant à eux, se calculent comme la somme des éléments des colonnes du tableau 5-2.

Points	Energie (kJ)	Sucres (g)	Graisses (g)	Sodium (mg)
0	0 à 335	0	Inf à 1	Inf à 90
1	335 à 670	0 à 1,5	1 à 2	90 à 180
2	670 à 1005	1,5 à 3,0	2 à 3	180 à 270
3	1005 à 1340	3,0 à 4,5	3 à 4	270 à 360
4	1340 à 1675	4,5 à 6,0	4 à 5	360 à 450
5	1675 à 2010	6,0 à 7,5	5 à 6	450 à 540
6	2010 à 2345	7,5 à 9,0	6 à 7	540 à 630
7	2345 à 2680	9,0 à 10,5	7 à 8	630 à 720
8	2680 à 3015	10,5 à 12,0	8 à 9	720 à 810
9	3015 à 3350	12,0 à 13,5	9 à 10	810 à 900
10	Sup à 3350	Sup à 13,5	Sup à 10	Sup à 900
Total	Somme des points pour l'énergie, le sucre, les graisses et le sodium			

Tableau 5-1 – Calcul des points négatifs pour 100 g d'un aliment. L'énergie peut être simplement estimée à partir de l'enthalpie de combustion de l'aliment.

Points	Fruits, légumes (%)	Fibres (g)	Protéines (g)
0	Inf à 40	Inf à 0,7	Inf à 1,6
1	40 à 60	0,7 à 1,4	1,6 à 3,2
2	60 à 80	1,4 à 2,1	3,2 à 4,8
3		2,1 à 2,8	4,8 à 6,4
4		2,8 à 3,5	6,4 à 8,0
5	Sup à 80	Sup à 3,5	Sup à 8,0
Total	Sommes des points pour les Fruits, légumes, Fibres et Protéines		

Tableau 5-2 – Calcul des points positifs pour 100 g d'un aliment.

Indice Nu	$Nu < -1$	$0 < Nu < 2$	$3 < Nu < 10$	$11 < Nu < 18$	$Nu > 19$
Nutriscore	A	B	C	D	E

Tableau 5-3 – Lien entre indice Nu et nutriscore.

59. Attribuer une note « nutriscore » à la sucrerie dont les principaux éléments ont été reproduits dans le tableau 5-4.

Matières grasses	< 0,5 g
Dont acides gras saturés	< 0,1 g
Glucides	88 g
Dont sucres	74 g
Protéines	2,6 g
Sel	0,01 g

Tableau 5-4 – Informations nutritionnelles et ingrédients d'une confiserie pour 100g

Cette question nécessite réflexion et argumentations, elle prend du temps et son poids sera pris en compte dans le barème. On attend du candidat qu'il présente une démarche cohérente, en justifiant les approximations et les choix faits.

60. Justifier qualitativement la solubilité des glucides dans l'eau en s'appuyant uniquement sur les notions du programme de la série ST2S.
61. Proposer une méthode permettant de différencier les fonctions aldéhydes et cétones dans un glucide.