

Concours Blanc 1

L'emploi des calculatrices personnelles est interdit.

Instructions générales

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction. La présentation, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies. En particulier, les résultats non encadrés et non justifiés ne seront pas pris en compte.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.

Le candidat prendra soin de bien numéroter les questions et d'y répondre dans l'ordre sur sa copie.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

ATTENTION : - La rédaction doit être faite à l'encre noire ou bleue. Les couleurs doivent être réservées à l'encadrement des résultats et/ou les schémas.
- Les encres vertes et violettes sont interdites.
- Sont interdits également : les stylos plumes, les correcteurs type « Typex » ou « blanco », les stylos à friction.

Aide aux applications numériques		
$\sqrt{20} = 4,5$	$\exp\left(\frac{284,9}{8,3 \times 2,98}\right) = 1,00.10^5$	$\ln\left(\frac{24}{1,33}\right) = 3,0$
$\frac{1,5 \times 6,01}{8,3 \times 2,7315^2} = 0,146$	$\frac{1,8}{8,5} = 0,218$	$\frac{3,8}{1,62} = 2,3$

Ce sujet propose d'étudier quelques phénomènes physiques rencontrés en montagne. Il est constitué de quatre parties indépendantes. Les différentes sous-parties sont souvent également indépendantes.

Les questions portant la mention **Résolution de problème** ne sont pas guidées et nécessitent de l'initiative de la part du candidat. Les pistes de recherche doivent apparaître sur la copie et, si elles sont pertinentes, seront valorisées. Le barème accorde un poids significatif à ces questions.

Dans tout le sujet, on modélise l'air comme un gaz parfait de masse molaire $M = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et d'indice adiabatique (rapport des capacités thermiques à pression constante et à volume constant) $\gamma = 1,4$.

On donne la capacité thermique massique à pression constante de l'air dans les conditions considérées ici :

$$c_p = 1,0 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

On note $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits, et $g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ l'intensité de la pesanteur.

On choisit un axe z orienté vers le haut, $z = 0$ étant au niveau du sol.

I) Le profil de pression

I.1) Modèle de l'atmosphère isotherme

La pression atmosphérique décroît avec l'altitude. Cette partie propose d'étudier cet aspect. On note $P_0 = 1,0 \text{ bar}$ la pression atmosphérique au niveau du sol (en $z = 0$) et $P(z)$ sa valeur pour une altitude z . On modélise l'atmosphère comme étant :

- Statique,
- Isotherme (température notée T_0 , prise environ égale à 15°C),
- Se comportant comme un gaz parfait.

Q1. Démontrer, à l'aide d'un bilan des forces sur un volume élémentaire de fluide situé entre les altitudes z et $z + dz$, que la pression satisfait à la relation suivante, où ρ est la masse volumique de l'air :

$$\frac{dP}{dz} = -\rho g$$

Q2. Établir la relation entre la masse volumique $\rho(z)$ à l'altitude z , la pression $P(z)$ à cette altitude, T_0 , R et M .

Q3. Établir l'équation différentielle vérifiée par $P(z)$, puis en déduire que la pression évolue selon la loi :

$$P(z) = P_0 e^{-z/H}$$

avec H une constante dont on donnera l'expression en fonction de R , T_0 , g et M .

Q4. Calculer une valeur approchée de H , sans oublier son unité.

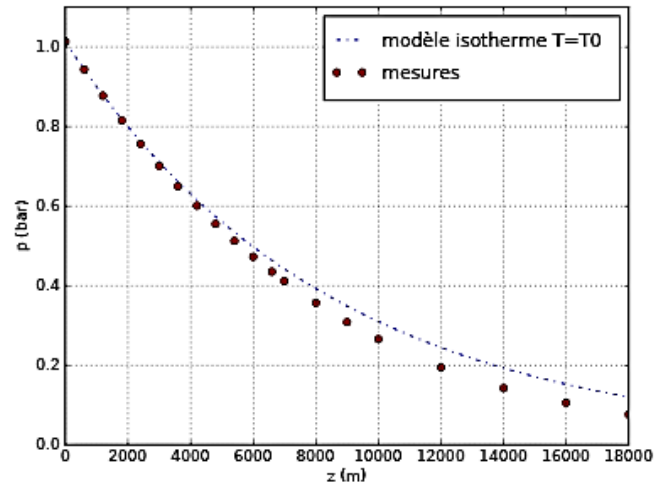
On se propose d'analyser l'accord entre les prévisions du modèle précédent et les relevés expérimentaux. De tels relevés, valables pour des conditions moyennes, sont présentés dans le tableau page suivante (document 1). La pression $P(z)$ donnée par ce tableau est également tracée sur le graphique du document 2, qui comporte aussi un tracé de la pression prédite par notre modèle. On pourra également utiliser le document 3.

Q5. Jusqu'à quelle altitude les valeurs de la pression obtenues par ce modèle sont-elles en accord à mieux que 10% avec les données expérimentales ?

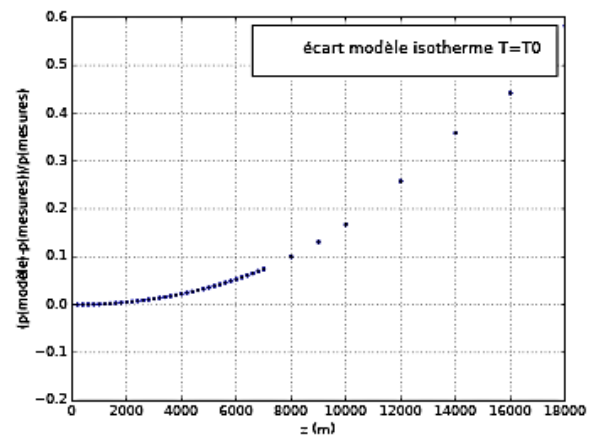
Quelle est l'hypothèse de notre modèle qui semble la moins bien vérifiée, et qui peut expliquer les écarts importants à haute altitude ?

Altitude m	Température °C	Pression kPa	Accélération gravitationnelle g, m/s ²
0	15,00	101,33	9,807
200	13,70	98,95	9,806
400	12,40	96,61	9,805
600	11,10	94,32	9,805
800	9,80	92,08	9,804
1 000	8,50	89,88	9,804
1 200	7,20	87,72	9,803
1 400	5,90	85,60	9,802
1 600	4,60	83,53	9,802
1 800	3,30	81,49	9,801
2 000	2,00	79,50	9,800
2 200	0,70	77,55	9,800
2 400	-0,59	75,63	9,799
2 600	-1,89	73,76	9,799
2 800	-3,19	71,92	9,798
3 000	-4,49	70,12	9,797
3 200	-5,79	68,36	9,797
3 400	-7,09	66,63	9,796
3 600	-8,39	64,94	9,796
3 800	-9,69	63,28	9,795
4 000	-10,98	61,66	9,794
4 200	-12,3	60,07	9,794
4 400	-13,6	58,52	9,793
4 600	-14,9	57,00	9,793
4 800	-16,2	55,51	9,792
5 000	-17,5	54,05	9,791
5 200	-18,8	52,62	9,791
5 400	-20,1	51,23	9,790
5 600	-21,4	49,86	9,789
5 800	-22,7	48,52	9,785
6 000	-24,0	47,22	9,788
6 200	-25,3	45,94	9,788
6 400	-26,6	44,69	9,787
6 600	-27,9	43,47	9,786
6 800	-29,2	42,27	9,785
7 000	-30,5	41,11	9,785
8 000	-36,9	35,65	9,782
9 000	-43,4	30,80	9,779
10 000	-49,9	26,50	9,776
12 000	-56,5	19,40	9,770
14 000	-56,5	14,17	9,764
16 000	-56,5	10,53	9,758
18 000	-56,5	7,57	9,751

Document 1 : propriétés moyennes de l'air à haute altitude – en partie d'après relevés expérimentaux.
(Source : *Thermodynamique, une approche pragmatique*, Çengel et al.)



Document 2 : $p(z)$ d'après les données du tableau du document 1 (points "mesures"), et d'après le modèle du sujet ("modèle isotherme $T = T_0$ ").



Document 3 : tracé de l'écart relatif entre mesures et modèle isotherme : $(p_{\text{modèle}}(z) - p_{\text{mesures}}(z)) / p_{\text{mesures}}(z)$.

I.2) Étude du profil de pesanteur

Nous avons ci-dessus supposé la pesanteur g constante. Or celle-ci est plus faible à haute altitude. Il est possible d'obtenir l'expression de $g(r)$, où r est la distance au centre de la Terre :

$$g(r) = \frac{GM_T}{r^2}$$

expression valable pour $r > R_T$, avec R_T le rayon de la Terre, M_T sa masse, et G la constante de gravitation universelle.

Q6. A quelle force peut-on relier l'expression de $g(r)$ donnée précédemment ? Expliquer.

Q7. En déduire l'expression de g en fonction de l'altitude z par rapport au sol, du rayon Terrestre R_T , et de la valeur g_0 de la pesanteur en $z = 0$.

Q8. À l'aide d'un développement limité à l'ordre 1 en $z = R_T$, donner l'expression de g pour $z \ll R_T$.

Q9. De combien la pesanteur a-t-elle diminuée à une altitude de 6,4 km ? On prendra $R_T = 6400 \text{ km}$. Est-ce en accord avec le tableau de données du document 1 ?

Ces très faibles variations justifient que l'on considère la pesanteur constante dans tout ce sujet.

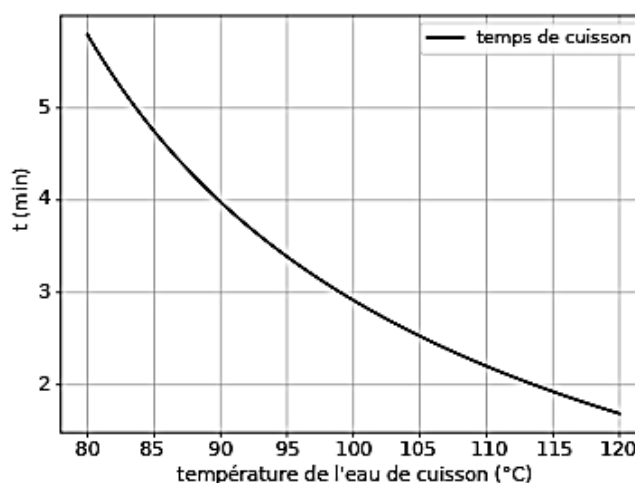
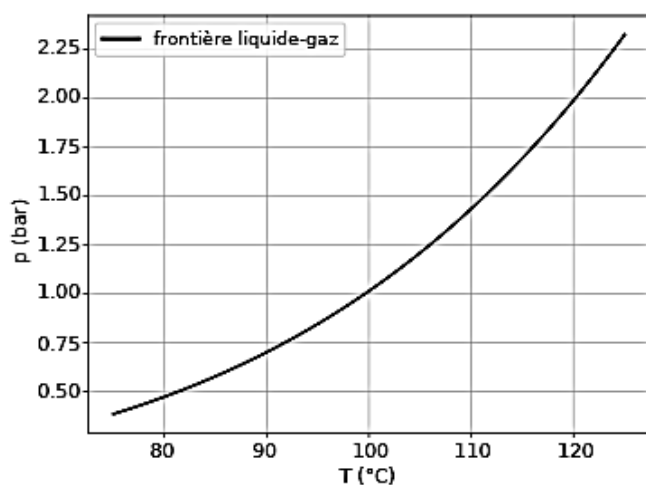
I.3) Effet de la chute de pression sur la cuisson des aliments

Q10. Sur votre feuille, dessiner l'allure du diagramme (P, T) de l'eau, où figurent les trois phases solide, liquide et gaz, le point triple et le point critique.

Des randonneurs préparent leur repas à une altitude de 2400 m. Ils souhaitent manger des œufs à la coque, pour lesquels on conseille traditionnellement une cuisson de 3 minutes dans l'eau bouillante.

La cuisson est bonne quand le jaune d'œuf atteint une température de 63 °C. Un modèle simplifié permet d'obtenir le temps que doit passer l'œuf dans l'eau pour atteindre 63 °C, en fonction de la température de l'eau dans laquelle il est plongé pour la cuisson (document 4 à droite).

Q11. (Résolution de problème) Expliquer pourquoi le temps usuel de trois minutes ne sera pas adapté ici, et donner le temps de cuisson des œufs pour nos deux randonneurs. On utilisera au besoin tout document de la partie I.



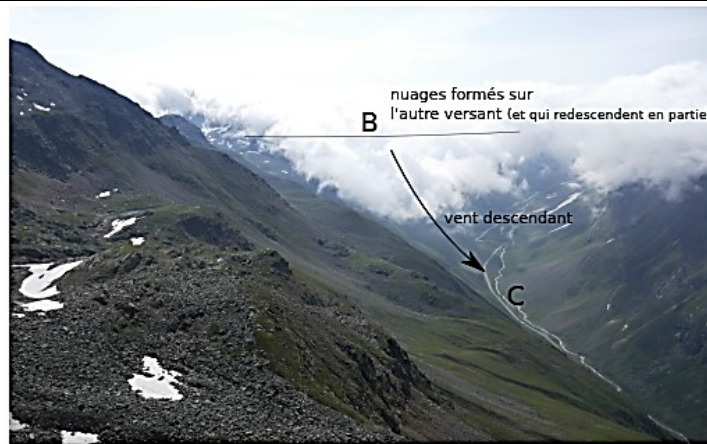
Document 4.

Gauche : zoom sur une portion du diagramme p - T de l'eau.

Droite : temps de cuisson pour obtenir un œuf à la coque, en fonction de la température de l'eau de cuisson (source : <http://newton.ex.ac.uk/teaching/CDHW/egg/>).

II) Effet de foehn

Lorsqu'un courant aérien rencontre un relief large, il s'élève, se détend et se refroidit. Puis en redescendant sur l'autre versant il est comprimé et se réchauffe. Dans certaines conditions qui brisent la symétrie (formation de nuages ou précipitations sur un des versants seulement), l'air redescendant peut arriver en bas avec une température significativement plus élevée qu'elle ne l'était en bas de l'autre versant : ce vent chaud et sec est appelé foehn. Il est très courant dans les vallées alpines, ainsi que dans d'autres régions du monde où il est nommé différemment. On en propose une étude dans cette partie.



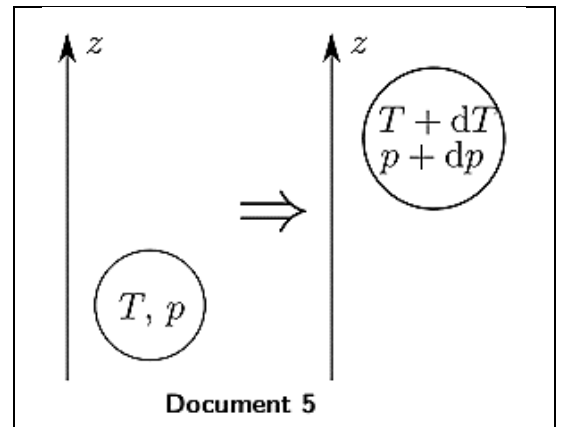
Exemple de manifestation de l'effet de foehn dans les Alpes. On voit nettement la formation de nuages sur le versant ascendant (versant non visible sur la photographie), alors qu'ils sont relativement absents du versant descendant (qui est celui visible sur la photographie).

II.1) Gradient adiabatique sec

On s'intéresse d'abord aux variations de température subies par un volume d'air ascendant.

On considère un volume élémentaire de fluide qui consiste en un volume fermé V d'air, situé à l'altitude z . Ce volume d'air est initialement à l'équilibre mécanique et thermique avec le reste de l'atmosphère, et on note $\rho(z)$, $P(z)$ et $T(z)$ sa masse volumique, pression et température.

On suppose que le volume d'air s'élève brusquement d'une très petite hauteur dz . On note dP et dT les variations de pression et de température associées (document 5). On suppose cette transformation adiabatique et réversible.



- Q12.** Quelle est la caractéristique de la transformation qui permet de la supposer adiabatique ?
- Q13.** Indiquer les conditions d'application de la loi de Laplace.
En partant de la relation de Laplace qui relie pression et volume, établir la relation qui relie pression et température.
- Q14.** En déduire la relation suivante entre variation de pression et de température pour le mouvement considéré :
- $$(1 - \gamma) \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dT}{T} = 0$$
- Q15.** En déduire une expression de $\frac{dT}{dz}$ en fonction de $\frac{dP}{dz}$, γ , M , ρ et R .
- Q16.** En utilisant la relation de la Q1 de la partie I, et la relation trouvée à la question précédente, en déduire une expression de $\frac{dT}{dz}$ qui fait intervenir uniquement γ , M , g et R .
- Q17.** Calculer la valeur numérique approchée de $\frac{dT}{dz}$ et l'exprimer en kelvins par kilomètre.

La valeur obtenue est appelée "gradient adiabatique sec", et donne la variation de température par kilomètre d'altitude lorsqu'une masse d'air s'élève de façon adiabatique et réversible.

II.2) Effet des précipitations

On suppose maintenant que la masse d'air possède une certaine humidité lorsqu'elle est au niveau du sol, et qu'en s'élevant la vapeur d'eau contenue dans l'air va se condenser sous forme liquide. On souhaite évaluer l'effet thermique de cette liquéfaction. On appelle h_{vap} l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau, supposée indépendante de la température. On considère le système isolé constitué de :

- une masse m_{air} d'air,
- une masse m_{vap} de vapeur d'eau ($H_2O_{(g)}$), très petite devant m_{air} .

Q18. On suppose que la masse m_{vap} de vapeur d'eau se liquéfie, à température et pression constantes, et que les seuls échanges thermiques qui ont lieu prennent place entre l'eau et l'air. En effectuant un bilan sur le système {eau}, donner l'expression du transfert thermique Q reçu par la masse d'air lors de cette transformation.

Q19. En supposant que l'air seul reçoit le transfert thermique précédent, de façon isobare, en déduire l'expression de son élévation de température ΔT en fonction de m_{vap}/m_{air} , h_{vap} et c_p .

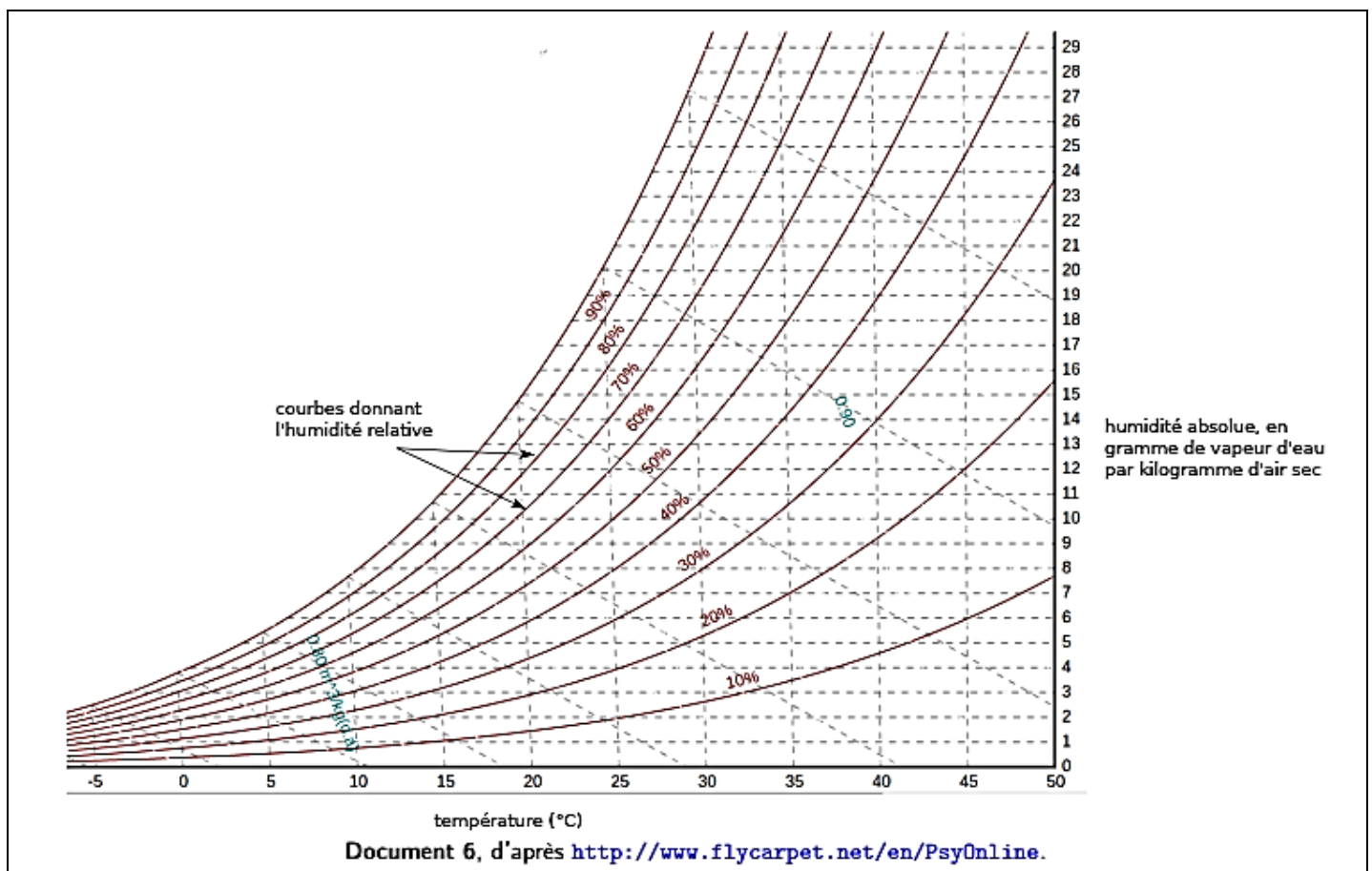
Dans l'expression précédente, le rapport m_{vap}/m_{air} est appelé "humidité absolue" de l'air, souvent exprimée en gramme par kilogramme. Par exemple une humidité absolue de 20 g/kg signifie 20 g de vapeur d'eau par kilogramme d'air sec, soit donc $m_{vap}/m_{air} = 20 \times 10^{-3}$.

L'humidité relative de l'air est un autre paramètre mesuré par les météorologues. Elle s'exprime souvent en pourcentage, et elle dépend de l'humidité absolue et de la température. Le diagramme psychrométrique du document 6 permet d'obtenir l'humidité absolue en connaissant la température de l'air et son humidité relative.

Q20. Exploiter le diagramme pour donner la valeur de m_{vap}/m_{air} pour 20°C et 70% d'humidité relative.

Q21. En utilisant la valeur précédente du ratio m_{vap}/m_{air} , faire l'application numérique pour ΔT .

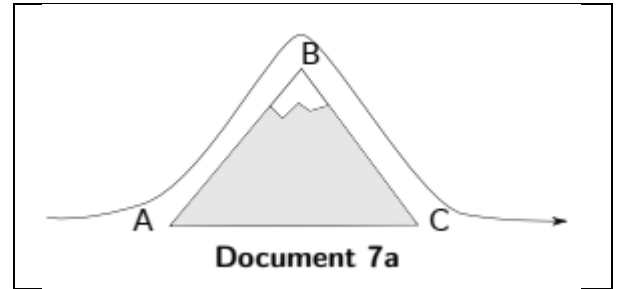
Q22. Pourquoi aurait-on pu prévoir dès le départ que $\Delta T > 0$?



II.3) Effet de foehn

On s'intéresse enfin à l'effet de foehn. On considère d'abord un cas où l'atmosphère est sèche. On se place dans le cadre de la partie II.1.

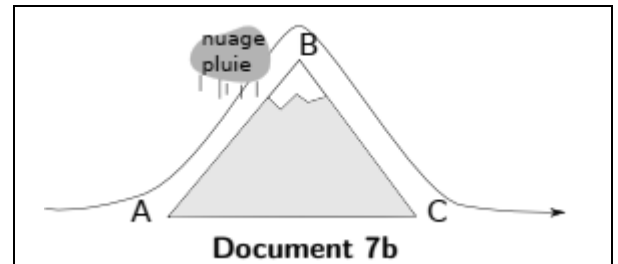
À cause du vent, une parcelle d'air s'élève le long d'une montagne dont le sommet est à l'altitude $h = 1000 \text{ m}$ (document 7a). On modélise cette élévation comme étant adiabatique et réversible. On prend par exemple $T_A = 20^\circ\text{C}$.



Q23. Quelle est la valeur de la température T_B de la parcelle d'air en B ?

Q24. La parcelle d'air redescend ensuite sur l'autre flanc de la montagne et retourne en $z = 0$ (point C , de même altitude que A). Quelle est la valeur de la température T_C en C ? Commenter.

On se place ensuite dans un cas où l'air en A est humide. Les conditions d'humidité sont les mêmes que celle de la question Q20. En montant sur le flanc de la montagne, sa température chute et la vapeur d'eau qu'il contient se liquéfie. On suppose qu'une fois en B , cette vapeur d'eau s'est totalement liquéfiée et a été évacuée sous forme de nuage ou de pluie. L'air est alors sec au point B et effectue sa descente jusqu'en C (document 7b).



Q25. Estimer la valeur de la température en C . Commenter.

III) Station de transfert d'énergie par pompage

La montagne est un espace largement aménagé. Nous étudions ici un dispositif de stockage d'énergie appelé station de transfert d'énergie par pompage (STEP) (document 12). Il s'agit de deux retenues d'eau situées à des altitudes différentes, entre lesquelles est construite une conduite. Deux modes de fonctionnement sont possibles :

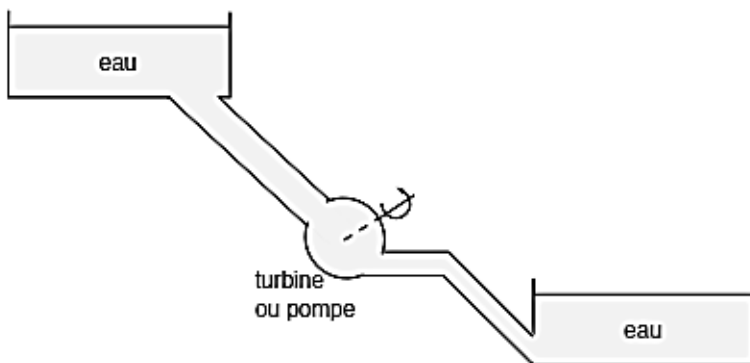
- (1) passage de l'eau du réservoir haut au réservoir bas, ce qui permet, via une turbine et un alternateur, de produire de l'énergie électrique ;
- (2) passage de l'eau du réservoir bas au réservoir haut, à l'aide d'une pompe alimentée par le réseau électrique.

L'intérêt est de disposer d'un moyen de stockage de l'énergie : le mode (1) est activé lors des pics de consommation pour produire une puissance électrique, alors que le mode (2) permet de profiter de la puissance électrique produite par des sources intermittentes (éoliennes...) qui sinon serait gâchée lors d'heures creuses, en l'exploitant pour faire remonter l'eau.

Nous étudions la STEP du lac Noir située dans les Vosges (document 13). Première centrale de ce type en France, elle n'est aujourd'hui plus en fonctionnement. Une conduite relie le lac Blanc (altitude 1050 m) au lac Noir (altitude 950 m).

On note P_{1000} la pression atmosphérique supposée ici uniforme, que l'on soit au lac Blanc ou au lac Noir.

On note $\mu = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ la masse volumique de l'eau.



Document 12 : schéma de principe de la station de pompage, avec les deux lacs.



Document 13 : situation réelle sur une carte topographique IGN.

Q26. Rappeler l'expression de la relation de Bernoulli entre un point E et un point S d'un écoulement, sans élément actif et sans pertes de charge, ainsi que les hypothèses sous lesquelles elle s'applique.

Q27. La station dispose d'un mode "direct", utilisé en cas de trop plein : l'eau est acheminée sans passer par une turbine ou une pompe. Elle arrive au lac inférieur à l'air libre (document 14). Déterminer l'expression, puis une valeur approchée, de la vitesse de l'eau en sortie, v_S .

Q28. Le diamètre de la conduite de sortie est d'environ $D = 2 \text{ m}$. Le volume du lac haut est d'environ $V_{lac} = 3 \times 10^6 \text{ m}^3$. Quelle durée est approximativement nécessaire pour le vider ?



Document 14.

On considère maintenant la station fonctionnant en mode (1) : la turbine extrait au fluide une puissance $P > 0$. La conduite est immergée dans la retenue haute et dans la retenue basse (document 12).

- Q29.** Établir l'expression de cette puissance en fonction des données du problème et du débit volumique D_V dans la conduite. On pourra négliger les vitesses à la surface de chaque lac.
- Q30.** EDF annonce un débit nominal de $D_{V,nom} = 60 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Faire l'application numérique approchée pour P .
- Q31.** EDF indique que la puissance réelle est de $P_{reel} = 55 \text{ MW}$: proposer une explication quant à la différence avec la valeur que nous venons d'obtenir (différence qui n'est pas expliquée par l'approximation sur g).
- Q32.** Estimer alors la puissance réelle P_{pompe} nécessaire lors de la phase de pompage (pour un débit $D_{V,nom}$).

IV) Les pancakes

Traditionnellement servis au petit-déjeuner dans les pays d'Amérique du Nord (Canada, États-Unis), accompagnés par exemple de sirop d'érable, les pancakes sont des crêpes plus petites (5 à 10 cm de diamètre) et plus épaisses que les crêpes classiques. Ils sont aujourd'hui appréciés et dégustés dans le monde entier, notamment par temps froid. Ce sujet étudie un distributeur de pâte à pancakes et la concentration de saccharose dans le sirop d'érable.



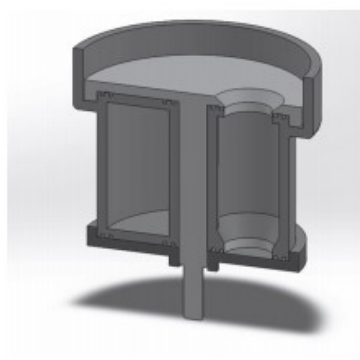
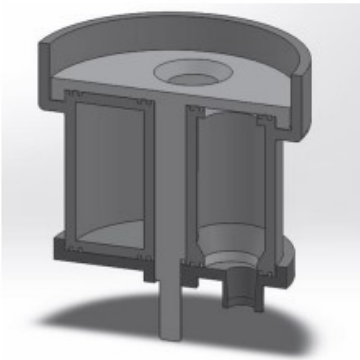
IV.1) Déversoir de pâte

Données pour la partie IV.1

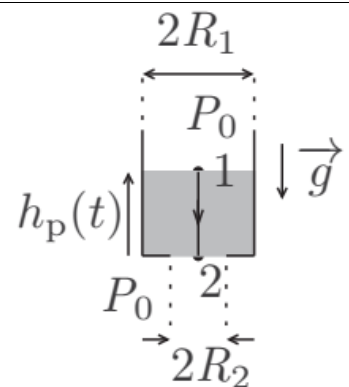
Propriétés physiques du sirop d'érable :

- Masse volumique : $\mu = 1,1 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$
- Dimensions du réservoir : $R_1 = 1,0 \text{ cm}$, $R_2 = 0,50 \text{ cm}$
- Viscosité dynamique : $\eta = 0,20 \text{ Pa.s}$
- Hauteur initiale de pâte : $h_0 = 6,0 \text{ cm}$

Le but du déversoir est de faire couler dans la poêle un volume de pâte à pancakes constant de manière automatisée. On choisit ici un modèle de réalisation par motorisation avec réservoir. On cherche à déterminer le temps de coulée de la pâte en fonction des différents paramètres du réservoir et du fluide afin de connaître la durée pendant laquelle l'actionneur doit laisser s'écouler la pâte.



Document 15. Déversoir par motorisation avec réservoir : principe de fonctionnement



Document 16. Vidange du réservoir : notations

Modèle parfait

On modélise le réservoir par un cylindre de rayon R_1 , rempli de pâte sur une hauteur h_0 à l'instant initial, baignant dans l'air atmosphérique à pression P_0 . En ouvrant le réservoir en son fond à l'instant $t = 0$, la pâte s'écoule à l'air libre à travers une section cylindrique de rayon R_2 ; $h_p(t)$ désigne la hauteur de pâte encore présente dans le réservoir à l'instant t . On note μ la masse volumique de la pâte. La pâte est dans un premier temps considérée comme un fluide parfait, incompressible en écoulement stationnaire.

Q33. Trouver une relation liant les vitesses $v_1(t)$ et $v_2(t)$ de la pâte à l'instant t au niveau des sections de rayons respectifs R_1 et R_2 .

Q34. Déterminer une expression de $v_2(t)$ en fonction de g , $h_p(t)$, R_1 et de R_2 uniquement.

Q35. En identifiant $v_1(t)$ à $-\frac{dh_p}{dt}$, déduire de la question précédente une équation différentielle régissant l'évolution de $h_p(t)$.

Q36. En séparant les variables, et en intégrant sur la durée de la vidange, montrer que la durée totale de vidange du réservoir s'exprime par :

$$\tau_P = \sqrt{\frac{2h_0}{g} \left[\left(\frac{R_1}{R_2} \right)^4 - 1 \right]}$$

Q37. Calculer numériquement τ_P . On trouve un temps de vidange expérimental $\tau_{exp} = 1,5$ s. Commenter.

Modèle visqueux

On propose un deuxième modèle tenant compte des effets visqueux. On note η la viscosité dynamique de la pâte. Pour simplifier la modélisation, on assimile le réservoir à un cylindre de rayon R_1 , ce qui revient à négliger l'effet du rétrécissement de section de R_1 à R_2 . La dissipation d'énergie au sein de l'écoulement de pâte s'accompagne d'un terme de perte de charge régulière le long de la hauteur de pâte $h_v(t)$ à l'instant t , homogène à une pression et donné par la loi de Darcy-Weisbach :

$$\Delta P_c = 32\eta v_m \frac{h_v(t)}{d^2}$$

Dans cette expression, $v_m = -\frac{dh_v}{dt}$ représente la vitesse débitante (ou vitesse moyenne) de l'écoulement dans le réservoir, $d = 2R_1$ le diamètre du réservoir.

On a $h_v(t = 0) = h_0$.

Q38. Évaluer l'ordre de grandeur de v_m en utilisant le temps τ_{exp} .

Q39. Appliquer la relation de Bernoulli généralisée tenant compte de cette perte de charge entre les points 1 et 2 (document 16) et obtenir une expression de $\frac{dh_v}{dt}$ en fonction de μ , g , R_1 et de η . On rappelle que l'on néglige l'effet du rétrécissement.

Q40. Déterminer la loi d'évolution $h_v(t)$. En déduire la durée totale de vidange du réservoir τ_v .

Q41. Calculer numériquement τ_v et comparer à la valeur expérimentale τ_{exp} . Comment pourrait-on encore affiner la modélisation ?

IV.2) Mesure de la proportion de saccharose dans le sirop d'érable

Données pour la partie IV.2

Changement d'état solide-liquide de l'eau pure à $P = P^0 = 1 \text{ bar}$:

- Température : $T_{fus} = 273,15 \text{ K}$
- Enthalpie de fusion molaire : $\Delta_{fus}H = 6,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

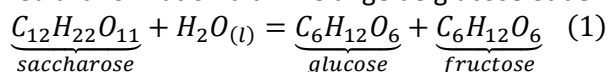
Masses molaires :

	eau	dioxyde de carbone (CO_2)	saccharose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)	glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)	fructose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)
$M (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	18	44	342	180	180

Données thermodynamiques à 298 K :

	eau	dioxyde de carbone (CO_2)	saccharose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)	glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)	fructose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)
$\Delta_f H^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-286	-394	-2 226	-1 273	-1 266
$S_m^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	70	-	360	212	223

Le principal sucre qui compose le sirop d'érable est le saccharose. Dans l'eau avec ou sans l'intervention d'enzyme, l'inversion du saccharose donne lieu à la formation d'un mélange de glucose et de fructose, le sucre inverti :



Le sucre inverti étant plus soluble que le saccharose, la teneur en inverti d'un sirop influence ses propriétés de cristallisation. Plus un sirop est inverti, moins il aura tendance à cristalliser. Ainsi pour préparer des produits dérivés tels que la tire d'érable ou le caramel à l'érable qui doivent demeurer exempts de cristallisation, on utilise un sirop inverti. Par contre, pour fabriquer des produits à cristallisation fine, comme le beurre d'érable ou le sucre mou, on utilise des sirops non invertis.

Source : *Technique pour le dosage du sucre inverti dans le sirop d'érable*, J. Dumont (1998)

Document 17. La composition du sirop d'érable

Etude thermodynamique de la réaction d'inversion

Q42. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ et l'entropie standard $\Delta_r S^0$ de la réaction d'inversion (1) du saccharose à 298 K.

Q43. En déduire la valeur de sa constante d'équilibre K^0 à 298 K. Qu'en conclure ?

Q44. Quelle est l'influence de la température sur cet équilibre ? Pour fabriquer du beurre d'érable, doit-on augmenter ou diminuer la température à pression constante ?

Q45. Quelle est l'influence de la pression sur cet équilibre ?

On définit le taux d'avancement de la réaction par : $\tau = \frac{\xi}{\xi_{max}}$.

Q46. Faire un tableau d'avancement de la réaction d'inversion en partant d'une quantité de matière initiale en saccharose, n_0 . On exprimera l'état final en fonction de τ_{eq} .

Q47. Exprimer la constante d'équilibre K^0 en fonction des concentrations en saccharose, glucose et fructose, notées respectivement $[S]_{eq}$, $[G]_{eq}$, $[F]_{eq}$, puis en fonction de τ_{eq} et $[S]_0$.

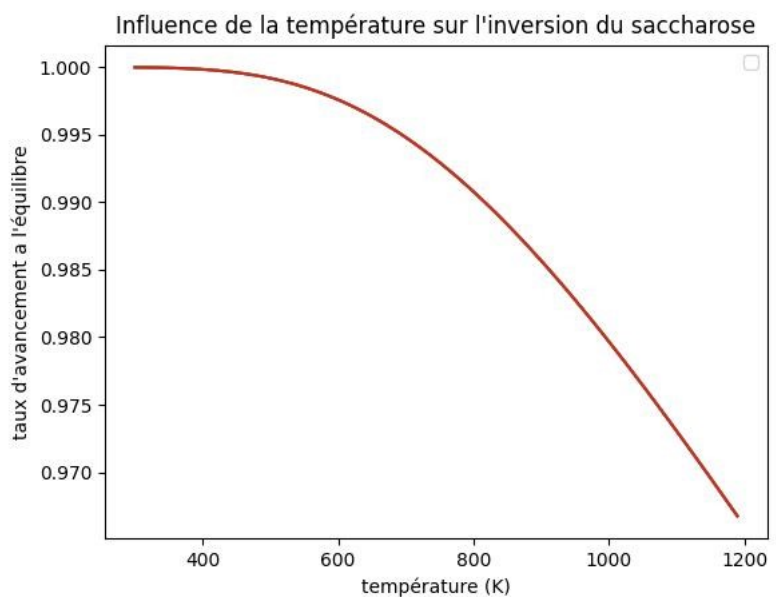
Il est possible de déterminer le taux d'avancement sur une plage de température considérée par dichotomie. Un programme en Python est fourni dans le document 18, ainsi que la courbe du taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température.

Q48. Commenter les lignes 14, 17, 18, 19. Expliquer le principe de résolution par dichotomie (lignes 20 à 26). Commenter la courbe obtenue.

```

1 import matplotlib.pyplot as plt
2 from math import log
3 import scipy.optimize
4 import numpy as np
5 # Détermination et tracé du taux d'avancement de l'inversion du saccharose en fonction de la température
6 ## Systeme etudie
7 # etat initial : 1 mol/L de saccharose
8
9 DrH = -27000
10 DrS = 5
11 R = 8.3
12
13 def DrG(tau,T):
14     return DrH-DrS*T+R*T*log((tau**2)/(1-tau))
15
16 def zero_DrG(T):
17     gauche = 0
18     droite = 0.9999999999
19     tau_eq = (droite-gauche)/2
20     while abs(DrG(tau_eq,T)) > 1:
21         if DrG(droite,T)*DrG(tau_eq,T) > 0:
22             droite = tau_eq
23         else:
24             gauche = tau_eq
25         tau_eq = (droite+gauche)/2
26     return tau_eq
27
28 liste_T = [T for T in range(300,1200,10)]
29 liste_tau = []
30 for T in liste_T:
31     liste_tau.append(zero_DrG(T))
32
33 plt.plot(liste_T,liste_tau)
34 plt.ylabel("taux d'avancement a l'équilibre")
35 plt.xlabel("température (K)")
36 plt.legend()
37 plt.title("Influence de la température sur l'inversion du saccharose")
38 plt.show()

```



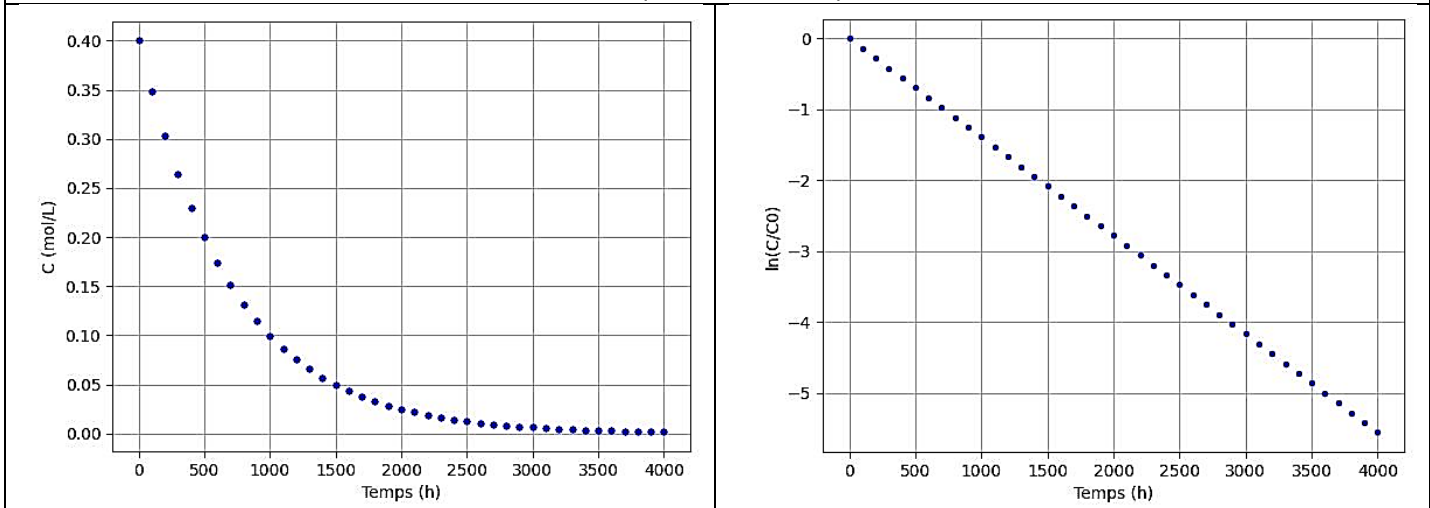
Document 18. Résolution par dichotomie du taux d'avancement à l'équilibre

Etude cinétique de la réaction d'inversion

On prépare une solution de saccharose de concentration $[S]_0 = 0,400 \text{ mol.L}^{-1}$. A $T_1 = 293 \text{ K}$, on suit l'évolution temporelle de la concentration en saccharose $[S](t)$ (voir document 19).

$t(\text{h})$	0	100	500	1 000
$[S] (\text{mol.L}^{-1})$	0,400	0,346	0,196	0,100

Tableau 1. Quelques résultats expérimentaux



Tracé de la concentration en saccharose en fonction du temps. La concentration est relevée à l'aide d'un capteur avec une période d'échantillonnage T_e .

Tracé du logarithme népérien de la concentration sur la concentration initiale en saccharose en fonction du temps

Document 19. Evolution de la concentration en saccharose en fonction du temps

Q49. En s'aidant du document 19, montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport au saccharose. On donnera en particulier l'expression de $[S](t)$.

Q50. Déterminer la valeur de la constante de vitesse k_1 à $T_1 = 293 \text{ K}$. Commenter vis-à-vis de la question Q43.

Connaissant l'ordre de la réaction et sa constante de vitesse k_1 , il est possible de résoudre l'équation différentielle d'ordre 1 en passant par la méthode d'Euler et ainsi retrouver le tracé du document 19.

Soit l'équation différentielle canonique d'ordre 1 suivante :

$$\frac{ds}{dt} + \frac{1}{\tau} s(t) = 0$$

Q51. Exprimer τ en fonction de k_1 pour l'adapter à notre problème. D'après le document 19, quelle est la période d'échantillonnage T_e choisie pour suivre notre évolution. Est-elle adaptée ? Commenter.

Q52. La méthode d'Euler permet de calculer l'échantillon s_{n+1} connaissant s_n . Exprimer $\frac{ds}{dt}$ en fonction de s_{n+1} , s_n et T_e . En déduire que l'équation de récurrence vérifiée par s_n peut se mettre sous la forme :

$$s_{n+1} = \frac{\tau - T_e}{\tau} s_n$$

Q53. A $T_2 = 313 \text{ K}$, on mesure une constante de vitesse $k_2 = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$. Exprimer littéralement puis numériquement l'énergie d'activation E_a de cette réaction.

On rappelle la loi d'Arrhénius permettant d'exprimer la constante de vitesse en fonction de l'énergie d'activation E_a de la réaction et de la température T (A est une constante non fournie) :

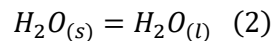
$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Proportion de saccharose dans le sirop d'érable

Pour déterminer la proportion de saccharose dans le sirop d'érable, il est possible d'estimer la masse molaire moyenne des sucres présents, définie comme le rapport de la masse totale de sucre sur la quantité de matière totale de sucre, en mesurant l'abaissement cryoscopique d'une solution diluée de sirop d'érable. On considère une solution aqueuse formée d'une masse m_{eau} d'eau liquide de masse molaire M_{eau} et d'une masse m_{sucre} de sirop d'érable supposée constituée exclusivement d'un mélange de sucres de masse molaire moyenne M_{sucre} . On suppose que :

- la quantité de matière des sucres est négligeable devant celle de l'eau en phase liquide ;
- la phase liquide est idéale ;
- la phase solide est constituée d'eau pure.

On se place en premier lieu dans l'eau pure, sous la pression P^0 , à la température $T = T_{fus}$, on considère l'équilibre entre phases condensées liquide et solide :



On note respectivement $\mu_{eau}^{pur,liq}(T)$ et $\mu_{eau}^{pur,sol}(T)$ les potentiels chimiques de l'eau pure en phase liquide et en phase solide, à une température T donnée.

Q54. Que vaut dG , différentielle de l'enthalpie libre, à l'équilibre chimique ? En utilisant l'identité d'Euler, en déduire que :

$$\mu_{eau}^{pur,liq}(T_{fus}) = \mu_{eau}^{pur,sol}(T_{fus})$$

En présence de sucre, la température de fusion du liquide est modifiée et devient T'_{fus} . A pression fixée, le potentiel chimique $\mu_{eau}^{mel,liq}(T)$ d'un constituant en phase condensée dans le mélange {eau + sucre} est donné par :

$$\mu_{eau}^{mel,liq}(T) = \mu_{eau}^{pur,liq}(T) + RT \ln x_{eau}$$

Q55. Exprimer la fraction molaire x_{eau} de l'eau dans la phase liquide, en fonction de m_{eau} , m_{sucre} , M_{eau} et M_{sucre} . En déduire que :

$$\mu_{eau}^{pur,sol}(T'_{fus}) = \mu_{eau}^{pur,liq}(T'_{fus}) + RT'_{fus} \ln(x_{eau})$$

La relation de Gibbs-Duhem donne la variation élémentaire du potentiel chimique de l'eau pure sous l'effet d'une variation de température dT , à pression fixée :

$$d\mu_{eau}^{pur,liq} = -S_{eau}^{pur,liq} dT \quad \text{et} \quad d\mu_{eau}^{pur,sol} = -S_{eau}^{pur,sol} dT$$

où $S_{eau}^{pur,liq}$ et $S_{eau}^{pur,sol}$ désignent respectivement les entropies molaires de l'eau pure en phase liquide et en phase solide, supposées indépendantes de la température.

Q56. En intégrant les relations de Gibbs-Duhem entre T_{fus} et T'_{fus} , montrer que :

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

Où $\Delta_{fus}H$ désigne l'enthalpie molaire de fusion de l'eau pure.

Q57. On note $x_{sucre} = 1 - x_{eau}$ la fraction molaire des sucres dans la phase liquide. En supposant la température T'_{fus} peu éloignée de T_{fus} , ainsi que $x_{sucre} \ll 1$, en notant K la constante cryoscopique, démontrer que :

$$T_{fus} - T'_{fus} = Kx_{sucre} \quad \text{avec} \quad K = \frac{RT_{fus}^2}{\Delta_{fus}H}$$

On prépare une solution à 15% en masse de sirop d'érable. La température de solidification de l'eau baisse de 1,5°C.

Q58. En déduire la valeur numérique de x_{sucre} , puis celle de M_{sucre} .

Q59. Le sirop d'érable est composé d'un mélange de saccharose, glucose et fructose obtenu à partir de saccharose pur. Calculer la proportion molaire x_{sac} en saccharose du sirop d'érable.