CCP DEUG Partie I 2009

Partie I —

1. a) pH=-log(a_H) avec a_H = activité de l'ion H^+.

b) En solution aqueuse diluée, l'expression précédente devient $pH = -\log\frac{[H^+]}{(c^\circ)}$.

2. a) $K_e = \frac{[H^+]\cdot[HO^-]}{(c^\circ)^2} = \frac{[H^+]^2}{(c^\circ)^2}$, donc pH= $-\frac{1}{2}\log K_e$.

Or $\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0$: ln$K$ augmente quand la température augmente, donc le pH diminue.

b) $\frac{dpH}{dT} = -\frac{1}{2\ln 10}\cdot\frac{d\ln K}{dT} = -\frac{1}{2\ln 10}\cdot\frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

pH(T)=pH(298)+ $\frac{1}{2\ln 10}\cdot\frac{\Delta_r H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{298}\right) = b + \frac{a}{T}$

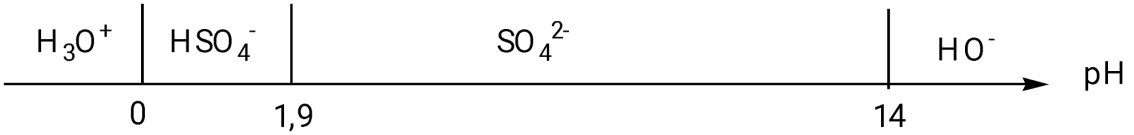
c) $a = \frac{1}{2\ln 10}\cdot\frac{\Delta_r H^\circ}{R}$ a=1 497 K

b=pH(298) $-\frac{1}{2\ln 10}\cdot\frac{\Delta_r H^\circ}{R}\left(\frac{1}{298}\right)$ b=1,978 (sans unité)

d) pH(0°C)=7,46 pH(90°C)=6,10

3. a) H_2SO_4 (aq) + H_2O = HSO_4^- (aq) + H_3O^+(aq)
HSO_4^- (aq) + H_2O = SO_4^{2-} (aq) + H_3O^+(aq)

b)



c) $[HSO_4^-] = C_0 - x$ $[H_3O^+] = C_0 + x$ $[SO_4^{2-}] = x$

$K_A = \frac{x\cdot(C_0+x)}{(C_0-x)\cdot(c^\circ)}$

C_0	0,5	10^{-2}	10^{-4}
x	$1{,}20.10^{-2}$	$4{,}62.10^{-3}$	$9{,}84.10^{-5}$
pH	0,29	1,83	3,70

d) Le pH d'une solution aqueuse très diluée tend vers 7.
On doit prendre en compte l'autoprotolyse de l'eau :

$[HSO_4^-] = C_0-x$ $[SO_4^{2-}]= x$ $[H_3O^+]=C_0+x+y$ $[HO^-]=y$

$K_A=10^{-1,9}=\dfrac{x\cdot(C_0+x+y)}{(C_0-x)\cdot(c^\circ)}$ $K_e=10^{-14}=\dfrac{y\cdot(C_0+x+y)}{(c^\circ)^2}$

Hypothèse : l'hydrogénosulfate est entièrement dissocié.
On a alors y=6,18.10^{-8} mol.L^{-1} (et (C_0-x=6,42.10^{-13} mol.L^{-1}, l'hypothèse est vérifiée).

pH=-log(x+C_0+y) pH=6,8

Partie II —

1. $\mu_i = \left(\dfrac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$

2. μ_i dépend de la température, la pression et la composition du système.

3. μ_i^* : potentiel chimique de l'espèce A_i pure, à la température T, sous la pression standard $p°$, dans l'état physique considéré.

4. a) hexane : C_6H_{14} M_6=86 g.mol^{-1}.
heptane : C_7H_{16} M_7=100 g.mol^{-1}.

4. b) Ces deux composés ont des structures très proches, le mélange peut être considéré comme parfait.

5. a) $n_6 = \dfrac{250}{86}$ =2,91 mol $n_7= \dfrac{250}{100}$=2,50 mol
x_6=0,215 x_7=0,785

$\Delta_m G=n_6(\mu_6^{\text{mélange}}-\mu_6^{\text{pur}})+ n_7(\mu_7^{\text{mélange}}-\mu_7^{\text{pur}})=n_6RT\ln x_6+ n_7RT\ln x_7$.
$\Delta_m G$=-11 526 J.mol^{-1}

b) $\Delta_m S=-n_6R\ln x_6+ n_7R\ln x_7$. $\Delta_m S$=42,2 J.mol^{-1}.K^{-1}.

c) Lors du mélange, le désordre augmente donc $\Delta_m S$ est positif.
L'évolution est spontanée, donc exergonique.

6. a) Le mélange est parfait, donc les volumes molaires partiels sont constants au cours de la transformation. Le mélange se fait donc sans variation de volume.

b) $\Delta_m H=0=\sum_i n_i\cdot c_{p_i}\cdot\Delta T$, donc ΔT=0.
Le mélange se fait sans effet thermique.

7. a) $\Delta_m S=R(xn\ln(x)+(1-x)n\ln(1-x))$

$$\frac{1}{Rn}\cdot\frac{\partial\Delta_m S}{\partial x}=\ln(x)+1-\ln(1-x)-1=\ln\left(\frac{x}{1-x}\right)$$

$\frac{\partial \Delta_m S}{\partial x}$ =0 quand x=1-x, soit x= $\frac{1}{2}$.

b) $\Delta_m S$ est maximum pour un mélange équimolaire.

Partie II —

1. a) amines primaires : R-NH_2 amines secondaires : R-NH-R'
amines tertiaires : R-N-$R'R''$.

b) R-NH_2 + H-Cl —> R-NH_3^+, Cl^-

2. $n_X=n_{HCl}=cv$

$M_X=\frac{m_X}{n_X}=\frac{m_X}{cv}$ A.N. M_X=73 g.mol^{-1}

3. a) $C_4H_9NH_2$

b) 1-aminobutane CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2 2-aminobutane CH_3-$CH(NH_2)$-CH_2-CH_3 1-amino-2-méthylpropane CH_3-$CH(CH_3)$-CH_2-NH_2.