

Partie I —

1. a) $\text{pH} = -\log(a_{\text{H}})$ avec $a_{\text{H}} = \text{activité de l'ion } \text{H}^+$.

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

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

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.

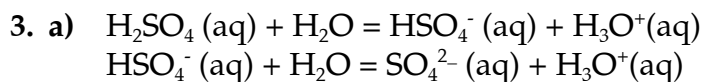
b) $\frac{d\text{pH}}{dT} = -\frac{1}{2 \ln 10} \cdot \frac{d \ln K}{dT} = -\frac{1}{2 \ln 10} \cdot \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

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

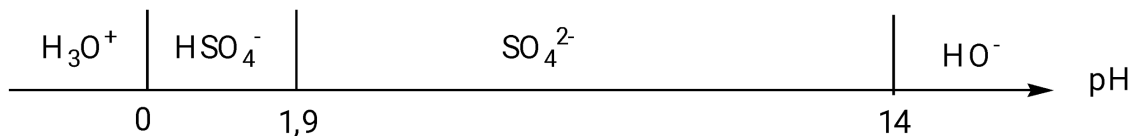
c) $a = \frac{1}{2 \ln 10} \cdot \frac{\Delta_r H^\circ}{R}$ $a = 1497 \text{ K}$

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

d) $\text{pH}(0^\circ\text{C}) = 7,46$ $\text{pH}(90^\circ\text{C}) = 6,10$



b)

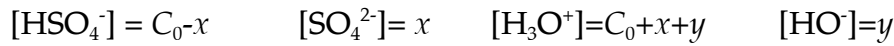


c) $[\text{HSO}_4^-] = C_0 - x$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_0 + x$ $[\text{SO}_4^{2-}] = x$

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

C_0	0,5	10^{-2}	10^{-4}
x	$1,20 \cdot 10^{-2}$	$4,62 \cdot 10^{-3}$	$9,84 \cdot 10^{-5}$
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 :



$$K_A = 10^{-1,9} = \frac{x \cdot (C_0 + x + y)}{(C_0 - x) \cdot (c^0)} \quad K_e = 10^{-14} = \frac{y \cdot (C_0 + x + y)}{(c^0)^2}$$

Hypothèse : l'hydrogènesulfate est entièrement dissocié.

On a alors $y = 6,18 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ (et $(C_0 - x) = 6,42 \cdot 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$, l'hypothèse est vérifiée).

$$\text{pH} = -\log(x + C_0 + y) \quad \text{pH} = 6,8$$

Partie II —

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

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^0 , dans l'état physique considéré.

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

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

$$5. \text{ a) } n_6 = \frac{250}{86} = 2,91 \text{ mol} \quad n_7 = \frac{250}{100} = 2,50 \text{ mol}$$

$$x_6 = 0,215 \quad x_7 = 0,785$$

$$\Delta_m G = n_6(\mu_6^{\text{mélange}} - \mu_6^{\text{pur}}) + n_7(\mu_7^{\text{mélange}} - \mu_7^{\text{pur}}) = n_6 RT \ln x_6 + n_7 RT \ln x_7.$$

$$\Delta_m G = -11\,526 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\text{b) } \Delta_m S = -n_6 R \ln x_6 + n_7 R \ln x_7.$$

$$\Delta_m S = 42,2 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

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.

$$\text{b) } \Delta_m H = 0 = \sum_i n_i \cdot c_{p_i} \cdot \Delta T, \text{ donc } \Delta T = 0.$$

Le mélange se fait sans effet thermique.

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

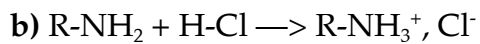
$$\frac{1}{Rn} \cdot \frac{\partial \Delta_m S}{\partial x} = \ln(x) + 1 - \ln(1-x) - 1 = \ln\left(\frac{x}{1-x}\right)$$

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

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 : $R-N-R'R''$.



2. $n_X = n_{HCl} = C \cdot V$

$$M_X = \frac{m_X}{n_X} = \frac{m_X}{C \cdot V} \quad \text{A.N. } M_X = 73 \text{ g.mol}^{-1}$$

3. a) $C_4H_9NH_2$

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