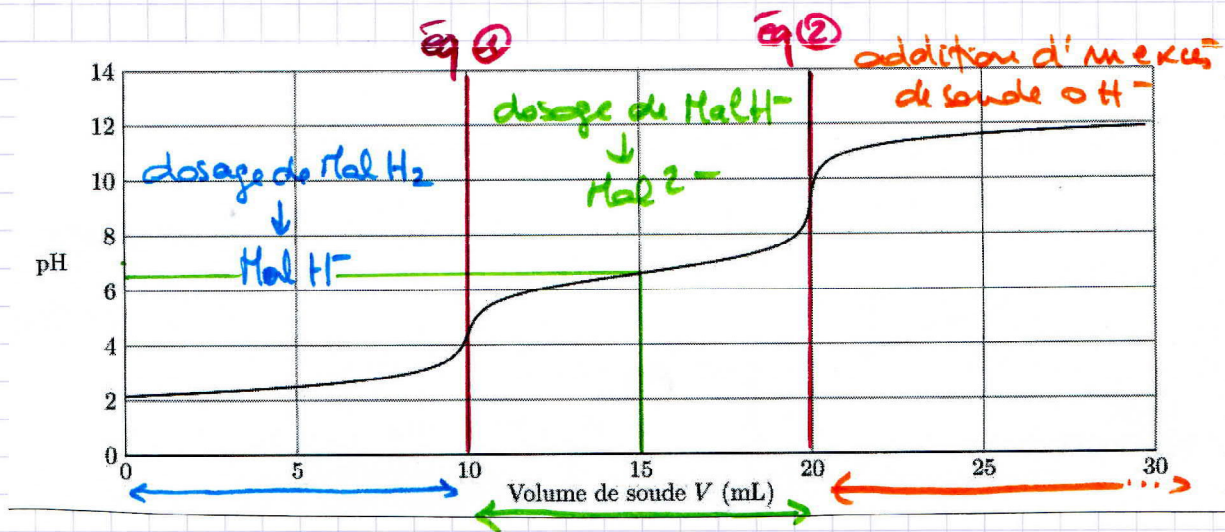


I- Acides fumarique et maléiqueII. A

1) acide ~~Z~~ butène dioïque = maléique
E butène dioïque = fumarique.

2) a) MalH_2 est un diacide : 2 acides sont susceptibles d'être dosés MalH_2 et $\text{MalH}^- \Rightarrow$ 2 plateaux de dosage + 1 plateau d'exis de soude : ce qui est observé.



À l'équivalence ①, $n_{\text{OH}^-} = n_{\text{MalH}_2}$

$$\Rightarrow C_0 \times V_0 = C \times N_{\text{eq}1}$$

$$\Rightarrow C_0 = \frac{C \times N_{\text{eq}1}}{V_0}$$

$$\Rightarrow C_0 = \frac{0,1 \times 10 \cdot 10^{-3}}{10}$$

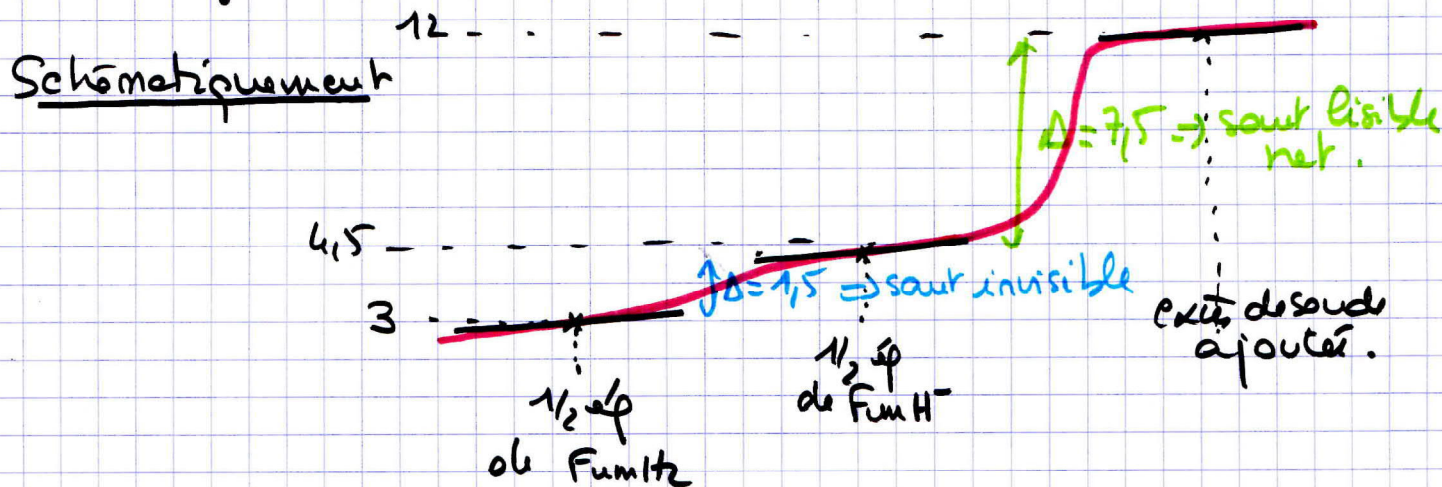
$$\Rightarrow \boxed{C_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

⑥ À la $\frac{1}{2}$ équivalence du dosage de $\text{MalH}^- \Rightarrow [\text{MalH}^-] = [\text{Mal}^{2-}]$
 $N_{\frac{1}{2}\text{eq}} = 15 \text{ mL}$
 $\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{A2}$
 $\Rightarrow \boxed{\text{pH} \approx 6,5}$

© la relation $pH = pK_A$ à la $1/2$ équivalence n'est valide que pour les acides assez faibles -

H_2A est trop fort pour que cette relation soit valide. En effet, dès l'EI à $N_{OH^-} = 0$, on constate que le $pH = 2,1 > 1,8$, ce qui veut dire que H_2A est déjà dissocié à + de 50%.

3) le dosage de $FumH_2$, diacide, devrait concerner le dosage de $FumH_2$, puis de $FumH^-$. De même qu précédemment, on attendrait 2 plateaux de dosage et 1 plateau d'addition d'excès de soude.



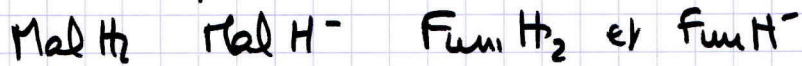
Les 2 acides sont trop proches ($\Delta pK_A = 1,5$) pour être dosés séparément. On obtient donc un seul saut de pH.

À l'équivalence $N_{OH^-} = N_{oFumH_2} + N_{obrFumH^-}$

$$\Leftrightarrow N_{OH^-} = 2 N_{oFumH_2}$$

L'acide fumarique reste dosable par l'exploitation du 2° saut visible.

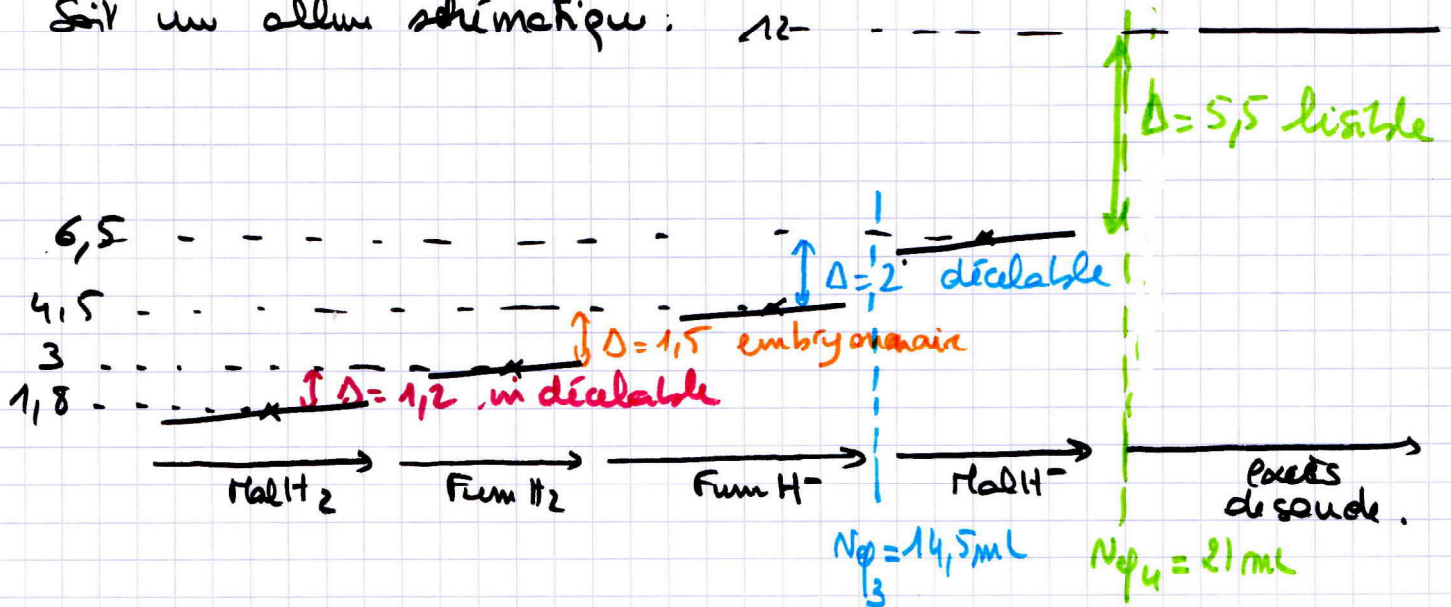
4) ② La solution contient initialement MalH_2 et FunH_2
 des espèces susceptibles d'être dosées sont donc :



On attend donc a priori le plateau de dosage + 1 plateau
 d'addition d'un excès de soude

Dans l'ordre les pKa valent : 1,8 ; 3 ; 4,5 ; 6,5
 MalH_2 FunH_2 FunH^- MalH^-

Soit un allum schématisé :



donc à $14,5 \text{ mL}$: $m_{\text{OH}^-}_3 = m_{\text{MalH}_2} + m_{\text{FunH}_2} + m_{\text{obt FunH}^-}$
 $= 2m_{\text{FunH}_2}$

$\Rightarrow m_{\text{OH}^-}_3 = m_{\text{MalH}_2} + 2m_{\text{FunH}_2} \quad (1)$

et à 21 mL : $m_{\text{OH}^-}_4 = m_{\text{MalH}_2} + m_{\text{FunH}_2} + m_{\text{obt FunH}^-} + m_{\text{obt MalH}^-}$
 $= m_{\text{FunH}_2} = m_{\text{MalH}_2}$

$\Rightarrow m_{\text{OH}^-}_4 = 2m_{\text{MalH}_2} + 2m_{\text{FunH}_2} \quad (2)$

$\Rightarrow (2) - (1) \Rightarrow m_{\text{MalH}_2} = m_{\text{OH}^-}_4 - m_{\text{OH}^-}_3 \Rightarrow C_M \times V_0' = C(V_{p4} - V_{p3})$
 $\Rightarrow C_M = \frac{0,1(21-14,5)}{50}$
 $\Rightarrow C_M = 0,013 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On reporte alors ce résultat dans (1) (par exemple).

$$n_{OH^-} = n_{NaOH_2} + 2n_{FumH_2}$$

$$\Rightarrow C V_{eq_3} = C_M \cdot V'_0 + 2 C_F \cdot V'_0$$

$$\Rightarrow C_F = \frac{C V_{eq_3} - C_M V'_0}{2 V'_0}$$

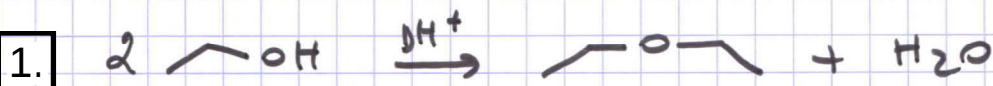
$$\Rightarrow C_F = \frac{0,1 \times 14,5 - 0,013 \times 50}{2 \times 50}$$

$$\Rightarrow C_F = 0,008 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

- ⑥ Il existe une énorme marge d'erreur sur la détermination de N_{eq_3} - Or N_{eq_3} intervient dans les 2 calculs de C_M et C_F $\Rightarrow$ les 2 concentrations sont peu précises.

Pourtant la somme des 2 concentrations est obtenue avec précision grâce au seul V_{eq_4} .

Exercice 1



Éthanol est soumis à l'équilibre :



À l'équilibre,

$$\Delta_r G = -(\mu_{\text{eth}}^{\text{org}} - \mu_{\text{eth}}^{\text{aq}}) = 0$$

$$\Rightarrow \mu_{\text{eth}}^{\text{org}} - \mu_{\text{eth}}^{\text{aq}} + RT \ln x_{\text{eth}}^{\text{org}} - RT \ln x_{\text{eth}}^{\text{aq}} = 0$$

$$\Rightarrow \mu_{\text{eth}}^{\text{aq}} - \mu_{\text{eth}}^{\text{org}} = RT \ln \frac{x_{\text{eth}}^{\text{org}}}{x_{\text{eth}}^{\text{aq}}}$$

or le texte nous donne (document 4) le rapport des concentrations $\frac{[\text{eth}]^{\text{org}}}{[\text{eth}]^{\text{aq}}} = 0,28$ à l'équilibre.

Si i et j sont 2 espèces présentes dans une phase idéale :

$$[i] = \frac{n_i}{V_{\text{phase}}} = \frac{n_i}{n_i V_{m,i} + n_j V_{m,j}} \approx \frac{n_i}{n_j V_{m,j}} \quad \text{si la concentration en i est faible.}$$

$$\Rightarrow [\text{eth}]^{\text{org}} \approx \frac{n_{\text{eth}}^{\text{org}}}{n_{\text{eth}} V_{m,\text{eth}}} \quad \text{et} \quad [\text{eth}]^{\text{aq}} \approx \frac{n_{\text{eth}}^{\text{aq}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} V_{m,\text{eau}}}$$

$$\Rightarrow 0,28 = \frac{\frac{n_{\text{eth}}^{\text{org}}}{n_{\text{eth}} V_{m,\text{eth}}}}{\frac{n_{\text{eth}}^{\text{aq}}}{n_{\text{eau}} V_{m,\text{eau}}}} \approx \frac{x_{\text{eth}}^{\text{org}}}{x_{\text{eth}}^{\text{aq}}} \cdot \frac{V_{m,\text{eau}}}{V_{m,\text{eth}}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{x_{\text{eth}}^{\text{org}}}{x_{\text{eth}}^{\text{aq}}} = 0,28 \cdot \frac{V_{m,\text{eth}}}{V_{m,\text{eau}}} = 1,6}$$

2.

$$\Rightarrow \boxed{\mu_{\text{eth}}^{\text{aq}} - \mu_{\text{eth}}^{\text{org}} = 8,314 \times 298 \times \ln 1,6 = 1164,5 \text{ J.mol}^{-1}}$$

Exercice 2

①. $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$ (définition de μ)

$$dG = V dP - S dT + \sum_i \mu_i \cdot dn_i \quad \left. \begin{array}{l} \text{identité remarquable} \\ \text{en évolution chimique} \end{array} \right\}$$

$\uparrow$
 $= \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i}$

$\uparrow$
 $= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i}$

$$\text{Or } \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial \left(\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \right)}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

$$\text{Or } \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \underline{V_{m,i}} \quad \text{Volume molaire de } i$$

② Soit i un gaz pur: $V_m = \frac{RT}{P}$ ($n=1$)

$$\Rightarrow \text{à } T \text{ fixé et pour une mole: } \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \frac{d\mu_i^*}{dP} = V_m = \frac{RT}{P}$$

$\uparrow$
 éq. diff.

$$\frac{d\mu_i^*}{dP} = \frac{RT}{P} \Rightarrow d\mu_i^* = RT \frac{dP}{P} \Rightarrow \left[\mu_i^* \right]_{P^0}^P = RT \left[\ln P \right]_{P^0}^P$$

regroupement des variables

intégration entre P^0 et P

$\Downarrow$

$$\mu_i^*(P) = \mu_i^*(P^0) + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

$$\text{Or } \mu_{(g)}^*(P^0) = \mu_g^0$$

donc, à une température T : $\mu_{(g)}^*(P) = \mu_{(g)}^0 + RT \ln \frac{P}{P^0}$

ou $\mu_{(g)}^*(P, T) = \mu_{(g)}^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0}$

$$\boxed{2)} \text{ suite } \Rightarrow \mu_{\text{SO}_2(\text{g})}(T) = \mu_{\text{SO}_2(\text{g})}^\circ(T) + RT \ln \frac{p_{\text{SO}_2}}{p^\circ}$$

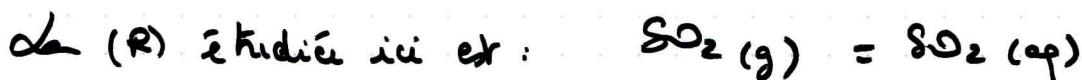
$$\boxed{3)} \text{ Comme } \Rightarrow \mu_{\text{SO}_2(\text{aq})}(T) = \mu_{\text{SO}_2(\text{aq})}^{\circ\infty}(T) + RT \ln \frac{c_{\text{SO}_2}}{c^\circ}$$

$$\boxed{4)} \text{ Condition d'équilibre : } dG = 0$$

$$\text{ou } \Delta_r G \cdot d\xi = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta_r G = 0}$$

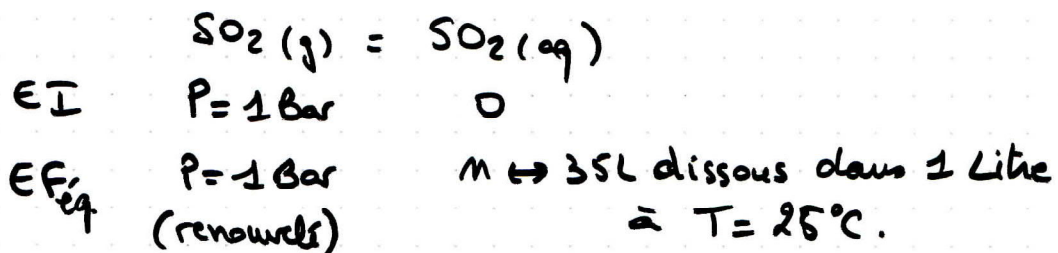
$$\text{En } \Delta_r G = \sum_i \bar{\nu}_i \mu_i$$



$$\Rightarrow \Delta_r G \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Déf.}}}{=} \mu_{\text{SO}_2(\text{aq})} - \mu_{\text{SO}_2(\text{g})} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{à l'équilibre}}}{=} 0$$

$$\Rightarrow \boxed{(1) \quad \mu_{\text{SO}_2(\text{g})}^\circ(T) + RT \ln \frac{p_{\text{SO}_2}}{p^\circ} = \mu_{\text{SO}_2(\text{aq})}^{\circ\infty}(T) + RT \ln \frac{c_{\text{SO}_2}}{c^\circ}}$$

→ Le sujet nous décrit un état d'équilibre :



$$\Rightarrow c_{\text{SO}_2(\text{aq})\text{eq}} = \frac{PV/RT}{1} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$c_{\text{SO}_2(\text{aq})\text{eq}} = \frac{10^5 \times 35 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 298} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$\boxed{c_{\text{SO}_2(\text{aq})\text{eq}} = 1,41 \text{ mol. L}^{-1}}$$

→ Le sujet nous donne aussi $\mu_{\text{SO}_2(\text{g})}^\circ = -300,1 \text{ kJ. mol}^{-1}$

$$\Rightarrow \mu_{\text{SO}_2(\text{aq})}^{\circ\infty}(T) = -300,1 \cdot 10^3 + 8,314 \times 298 \times \ln \frac{1}{1} - 8,314 \times 298 \ln \frac{1,41}{1}$$

$$\Rightarrow \boxed{\mu_{\text{SO}_2(\text{aq})}^{\circ\infty}(T) = -300,9 \text{ kJ. mol}^{-1}}$$

[5] Reprenons l'équation (1) exprimée à la question [4] :

$$\mu_{\text{SO}_2(\text{g})}^\circ(T) + RT \ln \frac{P_{\text{SO}_2}}{P^\circ} = \mu_{\text{SO}_2(\text{aq})}^\circ(T) + RT \ln \frac{C_{\text{SO}_2}}{C^\circ}$$

à relier, en exprimant C_{SO_2} en
VOLUME de gaz par litre d'eau.
calculé sous 1 Bar

On $C_{\text{SO}_2(\text{aq})}^{\text{eq}} = \frac{P_{\text{SO}_2}^{\text{gaz dissous sous 1 Bar}}}{RT} \cdot \frac{1}{\text{volume solution}}$

$$\Rightarrow \mu_{\text{SO}_2(\text{g})}^\circ + RT \ln \frac{P_{\text{SO}_2}}{P^\circ} = \mu_{\text{SO}_2(\text{aq})}^\circ(T) + RT \ln \frac{P^\circ \cdot V^{\text{gaz dissous sous 1 Bar}}}{RT \cdot G_d}$$

$$\Rightarrow RT \ln \frac{P^\circ \cdot V^{\text{Gd}} \cdot P^\circ}{P_{\text{SO}_2} \cdot RT} = \mu_{\text{SO}_2(\text{g})}^\circ - \mu_{\text{SO}_2(\text{aq})}^\circ(T)$$

$$\Rightarrow \frac{P^\circ}{RT} \cdot \frac{V^{\text{Gd}}}{P_{\text{SO}_2}} = \exp \left(\frac{\mu_{\text{SO}_2(\text{g})}^\circ - \mu_{\text{SO}_2(\text{aq})}^\circ(T)}{RT} \right)$$

$$\Rightarrow V^{\text{Gd}} = \frac{RT}{P^\circ} \cdot \exp \left(\frac{\mu_{\text{SO}_2(\text{g})}^\circ(T) - \mu_{\text{SO}_2(\text{aq})}^\circ(T)}{RT} \right) \cdot P_{\text{SO}_2}$$

AN : $V^{\text{Gd}}_{(\text{m}^3)} = \frac{8,314 \times 298}{10^{10}} \cdot \exp \left(\frac{0,8 \cdot 10^3}{8,314 \times 298} \right) \cdot P_{\text{SO}_2(\text{Pa})}$

$$\Rightarrow V^{\text{Gd}}_{(\text{m}^3)} = 3,422 \cdot 10^{-7} \cdot P_{\text{SO}_2}(\text{Pa})$$

où le volume de gaz dissous
est calculé sous 1 Bar

Rg : On retrouve bien que sous $P_{\text{SO}_2} = 1 \text{ Bar}$, $V = 3,422 \cdot 10^{-7} \times 10^{+5}$

$$\Rightarrow V = 0,03422 \text{ m}^3$$

$$\Rightarrow V \approx 34 \text{ L}$$

(la différence provient de l'arrondi qui a été fait
sur le calcul de $\mu_{\text{SO}_2(\text{aq})}^\circ$)

L'expression $\mu_{\text{SO}_2(\text{aq})} = \mu_{\text{SO}_2(\text{aq})}^{\text{oo}} + RT \ln \frac{C_{\text{SO}_2}}{C^\circ}$ n'est valide que pour
 $C < 0,5 \text{ mol. l}^{-1}$... ce qui n'est pas réalisé ici ! et au delà
de 1 Bar donc.