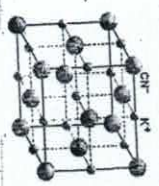


Partie 1



Sites octaédriques :

Milieu des arêtes + 1 au centre.

$$12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4 \text{ sites pas}$$

maillé $\Rightarrow 4 K^+$

ou $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2}$ au nœud du réseau $\Rightarrow 4 Cu^+$

$\Rightarrow KClO$ est neutre

$\Rightarrow$ stoichémétrie vérifiée

87 Réponse quantitative demandée

dissolution $KClO(s) = K^+(aq) + ClO^-(aq)$

$$K^0 = K_s = 10^{-8,08} = 10^{-8} \quad (s = solubilité)$$

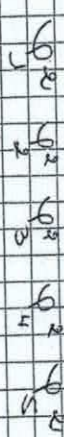
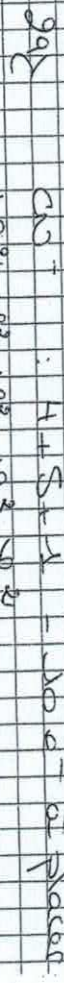
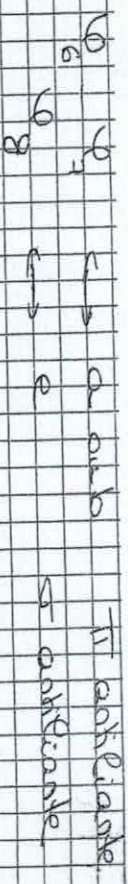
$$s = 10^{-4,04} = 10^{-9,6} \text{ mol.L}^{-1}$$

donc dans 1 L, on peut dissoudre

$$10^{-9,6} \times (39 + 35,5) = 7,13 \text{ g de } KClO$$

ce qui est beaucoup.

$\Rightarrow KClO$ est très soluble dans l'eau



$vi = \frac{1}{2} (8 - 2) = 3 \rightarrow$ nb de liaisons dans de val

2 doubles liaisons correspondant aux

$2 e^-$ dans Cl et $2 e^-$ dans N

1 liaison σ $2 e^-$ dans Cl

2 doublets non liants : $2 e^-$ dans Cl

et 2 dans N ($\neq$ avec théorie des orbitales

semble un peu $\ominus$ développée

sur la Cl , ce qui est cohérent

avec la charge $\ominus$ sur Cl .

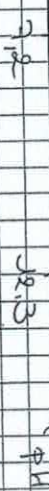
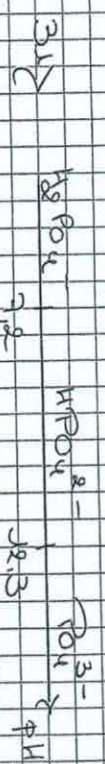
89 Solution dont le pH varie peu

par ajout modéré d'acide ou

de base forte ou pas dilution

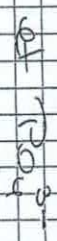
En général, c'est un mélange d'un

acide faible et de sa base conjuguée



Pour avoir un $pH = 12$, il faut

partir d'un mélange de HPO_4^{2-}



tel que $[HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = 1 \text{ mol/L}$

$$\text{et } 10^{-12,3} = \frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} [H^+]$$

$$\frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{10^{-12,3}}{10^{-12}} = 10^{-0,3}$$

$$[PO_4^{3-}] = 10^{-0,3} [HPO_4^{2-}]$$

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{1}{1 + 10^{-0,3}}$$

$$= 0,666 \text{ mol/L}^{-1}$$

$$\text{or } [PO_4^{3-}] = 0,333 \text{ mol/L}^{-1}$$

$$\text{Dans 1 L } m(HPO_4^{2-}) = 0,666$$

$$m = 0,666 \times M(PO_4^{2-})$$

$$= 0,666 \times 142 = 94,6 \text{ g}$$

$$\text{or } m(PO_4^{3-}) = 0,333 \times M(PO_4^{3-})$$

$$= 0,333 \times 164 = 54,6 \text{ g}$$

Protocole : Peser les 2 sels et les introduire dans une fiole jaugée de 1L. Ajouter de l'eau jusqu'à 2/3 de la fiole et homogénéiser - Ajouter de l'eau jusqu'au trait de jauge et homogénéiser.

32) Si 1 kg de KCN $\rightarrow$

$$n = \frac{1000}{65,1} = 15,36 \text{ mole}$$

Si la réaction est totale, il faut 15,36 mole de HCN

$$V = n = 15,36 - 878 \text{ L}$$

$$33) \text{ pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[B]}{[A]}$$

à la position verticale [B]=[A]

$$\text{donc } \text{pK}_a (HCN / CN^-) = \frac{9,21}{1}$$

$$\text{pK}_a (HCN / CN^-) = 9,21$$

34) pH = 12 pour la synthèse

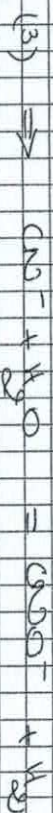
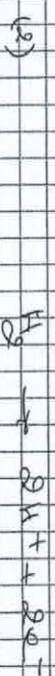
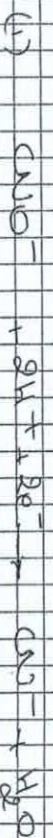
$$10^{-12} = \frac{[CN^-][H^+]}{[HCN]}$$

$$\frac{[CN^-]}{[HCN]} = \frac{10^{-12}}{10^{-12}} = 10^0 = 1$$

CN⁻ est donc bien majoritaire. La réaction est quantitative à pH=12

35) à pH=12 CN⁻ et H₂O sont des domaines adjoints. Donc

CN⁻ doit réagir pour donner CNO⁻



$$(3) = (1) - (2) = -RT \ln K^0$$

$$= \frac{1}{2} F E_1^0 - 2 F E_2^0$$

$$= 2 F (E_1^0 - E_2^0)$$

$$\log K^0 = + \frac{2}{9608} (E_1^0 - E_2^0)$$

lecture graphique

$K^0 = 10^5 \rightarrow$ réaction quantitative
 36) il faut bloquer la réaction : on fait une trempe (gde dilution à basse T)

37) On mesure une ddp entre une électrode de référence et une électrode d'argent : $\mathcal{U} = E_{Ag} - E_{ref} = E_{Ag}^0 + 1 \log + 0,06 \log [Ag^+] - E_{ref}$
 A l'équivalence, doit de potentiel car exis d'ions Ag^+

38) $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(s)$ $K^0 = \frac{1}{K_s} = 10^{5,8}$
 réaction totale pouvant servir de réaction de dosage.

39) à l'équivalence $n_{Ag^+} = n_{Cl^-}$
 $10^{-2} \times 9,62 \cdot 10^{-3} = n_{Cl^-} = [Cl^-] \times 10^0$
 $[Cl^-] = 9,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$
 $\text{en } [ClO^-] = -4,644 \Rightarrow E = 48 \text{ mV}$

40) On aurait pu faire un suivi conductimétrique.

Avant l'équivalence Ag^+ est éliminant, $[ClO^-]$ diminue, ajout de $[ClO^-]$ $\Delta^0(ClO^-) < \Delta^0(Cl^-) \Rightarrow$ diminution de σ

Après l'équivalence, on ajoute ClO^- et Ag^+ donc σ fortement en augmentant σ (valeur) (=conductibilité corrigé pour tenir compte de la dilution) $- f(Cl^-)$, on obtient 2 axes qui se coupent à V_{eq}

41) En C = f(t) est une droite donc ordre 1 $v = 10^{-4} [ClO^-]$
 En C = en $C_0 = -k_T$
 pente de la droite $= -k_T$
 $k_T = 8 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$

incertitude difficile à donner car pas de données.

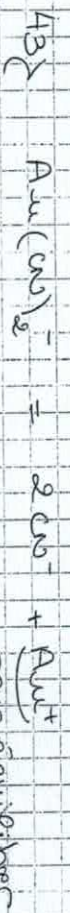
On pourrait calculer la pente minimale et la pente maximale en utilisant les 2 points extrêmes $k_{min} = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$
 $k_{max} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$

$$v(k_T) = \frac{V_R}{2} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ h}^{-1}$$

42) $k = A \exp(-\frac{E_a}{RT})$
 en $k = A \exp(-\frac{E_a}{RT})$

4 valeurs de k pour 4 T
 On trace en k = f(T) $\Rightarrow$ pente $\frac{E_a}{R} = -11968$
 $E_a = 99,5 \text{ kJ mol}^{-1}$

Partie III



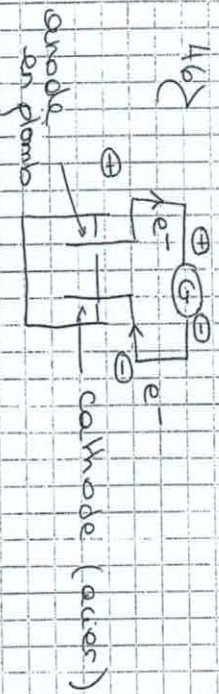
$$m.o(Au) = +I$$

44) C'est une réaction d'oxydation car Au passe de m.o à m.o (+I)
⇒ réaction d'oxydoréduction (O_2 est réduit en H_2O)

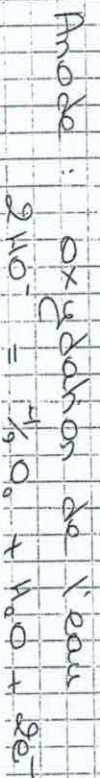
45) Relation de Van't Hoff
 $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} < 0$ car $\Delta_r H^0 < 0$

donc K^0 diminue qd $T \uparrow$
 $K^0(80^\circ C) < K^0(0^\circ C)$

l'adsorption est favorisée à basse T
le charbon actif se charge en complexe $Au(CN)_2^-$ puis qd $T \uparrow$, le complexe se passe en sol aqueux.



47) Réactions pouvant se produire aux électrodes (Δ milieu basique)



Cathode : réduction de l'eau



Réduction du complexe $Au(CN)_2^- + e^- = Au(CN)$
 $+ 2CN^-$

48) Attention E^0 donné à pH=0

donc écrire les réactions en milieu acide puis calculer E à

$$pH=14$$

oxydation de l'eau $H_2O = \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$

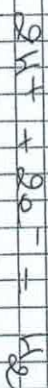
$$E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

$$= 0,39 \text{ V}$$

Sur la courbe, avec le surpotentiel

$$\text{sur anode de } pH = 0,39 + 0,6 = 0,99 \text{ V}$$

Réduction de l'eau

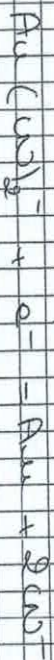


$$E = 0,06 \text{ pH} = -0,84 \text{ V}$$

Sur la courbe E , avec le surpotentiel

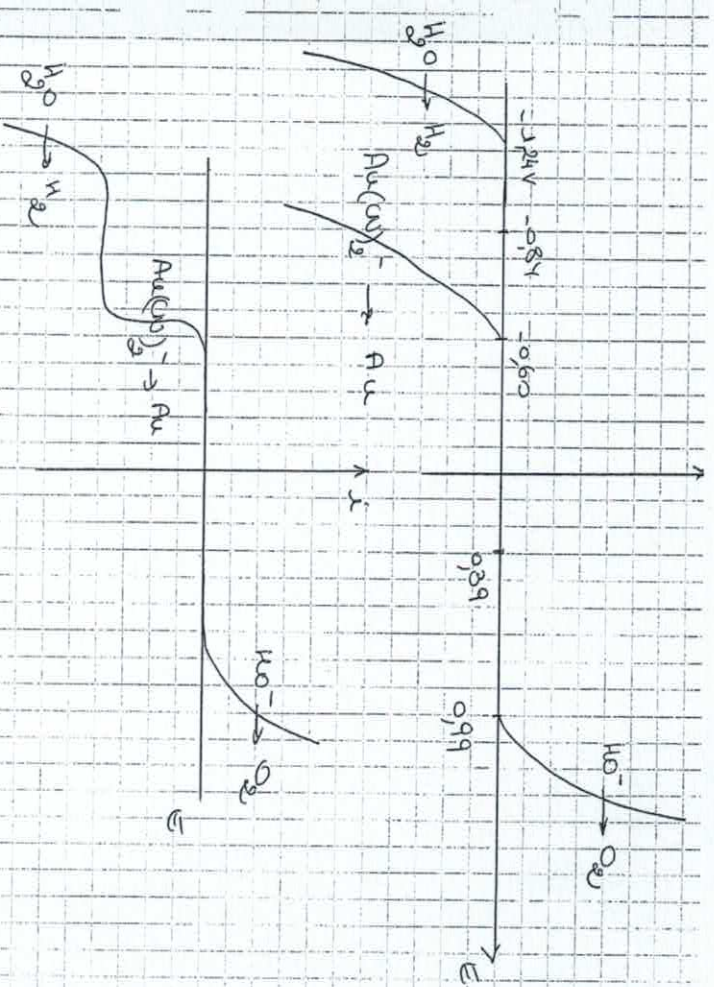
$$\text{sur cathode d'acier } E = -0,84 - 0,4 = -1,24 \text{ V}$$

Réduction du complexe

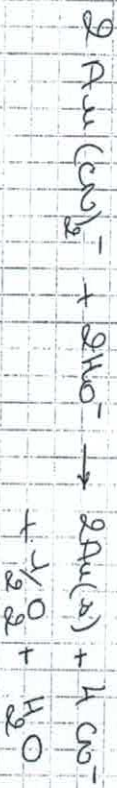


pas de valeur de concentration donc

$$E = -0,60 \text{ V (pas de surpotentiel)}$$



réaction d'oxydation de l'eau à l'anode et de réduction du complexe à la cathode



tension minimale 0,99 + 0,60 = 1,59 V mais il ne faut pas atteindre 0,99 + 1,23 = 2,22 V pour ne pas se diriger l'eau à la cathode

$E = 1,1 \text{ V}$ cohérente car $i > 0$ et il faut tenir compte de la chute ohmique

40) de contact sur la laine d'acier que sur la plaque d'acier.

Il vaut mieux utiliser une anode en plomb car le surpotentiel est faible donc la tension d'alimentation à appliquer est faible.

50) n_e (circulant dans le circuit) = $\frac{E \Delta t}{F}$ (en mol d'e-)

$$\text{mol d'e}^- \text{ utile} = \frac{m_{\text{Au}}}{F_{\text{Au}}} = \frac{m_{\text{Au}}}{F_{\text{Au}}} \times F$$

$$E = \frac{m_{\text{Au}}}{F_{\text{Au}}} \times F$$

$$\Delta E = \frac{m_{\text{Au}} F}{F_{\text{Au}} I t} = \frac{1 \times 96500}{100 \times 20 \times 10^{-3} \times 1000}$$

$$= 222,5 \text{ V} = 1,6 \text{ h}$$