

Informations importantes:

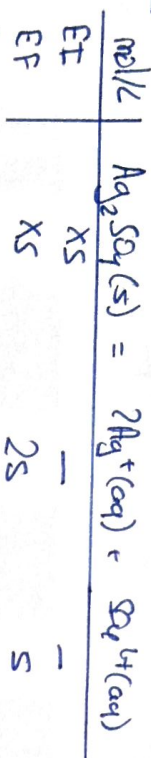
Doc 1: $[H^+][KOH]_{eq} = K_e$

Doc 2: $S = \frac{[Ag^+]}{2} = [SO_4^{2-}]$, $K_S = \frac{[SO_4^{2-}]_{eq} \cdot [Ag^+]_{eq}^2}{c_{03}}$

Doc 3: $\sigma = 448 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$ avec pour contre-ions respectables, c'est Doc 4: pour H^+ , KOH , Ag^+ et SO_4^{2-}

$\sigma = \lambda_{H^+} [H^+] + \lambda_{KOH} [KOH] + \underbrace{\lambda_{Ag^+} [Ag^+] + \lambda_{SO_4^{2-}} [SO_4^{2-}]}_{\sigma_{sel}}$

Avancement:

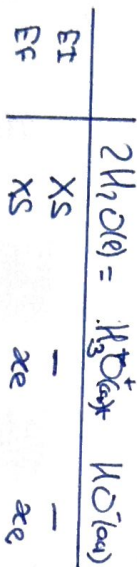


À l'équilibre, d'après LAM, :

$Q_{eq} = K_S \Rightarrow K_S = 14 \frac{S^3}{c_{03}} \Rightarrow \text{trouver } S$

Conductivité

+ Eau



D'après LAM, à l'équilibre

$\sigma_e = c^0 \parallel K_e$

A.N: $\Rightarrow \sigma_e = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On a déterminé la conductivité résiduelle de l'eau

$\sigma_e = (1H^+ + 1KOH) \sigma_e$

A.N: $\sigma_e = 5.47 \mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$

Au b.b.h, la conductivité de l'eau est négligeable devant la contribution du sel

+ Sel: $\sigma \approx (2\lambda_{Ag^+} + \lambda_{SO_4^{2-}}) S$

d'où $S = \frac{\sigma}{2\lambda_{Ag^+} + \lambda_{SO_4^{2-}}}$

$2\lambda_{Ag^+} + \lambda_{SO_4^{2-}}$

A.N: $S = 15.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

d'où $K_S = 1.6 \times 10^{-5}$ à 25°C

Exercice 1B

1. Exprimons V : la valeur de disparition ou compense (cis).

$V = - \frac{d[cis]}{dt} = k [cis]$ à volume $V = \text{cste}$

En intégrant cette équation différentielle d'ordre 1 à coef constants:

$\parallel [cis](t) = [cis]_0 e^{-kt}$

avec $[cis](t=0) = [cis]_0$

2. Avec loi de Beer-Lambert,

$A(t) = (\sum_{cis} [cis](t) + \sum_{trans} [trans](t)) \rho$

On a par Q1 et la conservation de la matière

$A_{\infty} = \sum_{trans} [trans]_{\infty} \rho = \sum_{trans} [cis]_0 \rho$

3. On a

$[trans](t) = [cis]_0 - [cis](t)$

$\Rightarrow A(t) = (\sum_{cis} [cis](t) + \sum_{trans} [trans](t)) \rho$

$\Rightarrow A(t) - A_{\infty} = \Delta S \rho [cis](t)$

$\Rightarrow \ln [cis](t) = \ln(A(t) - A_{\infty}) + \ln(\Delta S \rho)$

4. On trace

$$\ln(A(t) - A_{\infty}) = f(t) \quad (\text{modèle linéaire})$$

$$\text{soit } f(t) = \underbrace{-k t}_{\text{pente}} + \underbrace{\ln(A \Sigma R [\text{cis}]_0)}_{\text{ordonnée à l'origine}}$$

On regarde:

- la dispersion des résidus est "élevée"
 - $R^2 \approx 0.99 \Rightarrow$ bonne corrélation des données avec le modèle linéaire
- \Rightarrow le modèle linéaire est valide

On en tire une pente de $-1.65 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

$$\text{d'où } k = 1.65 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Exercice 1B:

Avancement:

X (mol/L)	$2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) = 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$
$t=0$	C X _S X _S - -
t	C-2x X _S 2x C 2x
$t \rightarrow +\infty$	E X _S C $\frac{2x}{2}$

La réaction peut être considérée comme totale dès $t \rightarrow +\infty$, $C-2x_{\text{max}} \approx 0$

$$\Rightarrow x_{\text{max}} \approx \frac{C}{2}$$

Quel est le rendement:

$$Q_r = \frac{a(\text{Fe}^{2+}) a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Fe}^{3+})^2 a(\text{Cu})} = \frac{4x^3}{(C-2x)^2 C}$$

Déterminer Q_r , on a à l'équilibre

$$Q_r = K_r^0(298\text{K})$$

$$\frac{4x_{\text{max}}^3}{(C-2x_{\text{max}})^2 C} \approx \frac{4x_{\text{max}}^3}{C^3} \approx \frac{C^3}{2C^3}$$

$$\text{d'où } E \approx \sqrt{\frac{C^3}{2K_r^0 C}}$$

$$\text{A.N.: } E \approx 4.80 \cdot 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$$

On a aussi

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = 4.8 \cdot 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$$

Exercice 2B:

1.a. On considère que (1) décrit l'acte élémentaire de

dissociation,

d'où on a l'ordre,

$$\frac{1}{2} \frac{dC_B(t)}{dt} = -k C_B^2$$

$$\Rightarrow \int_{C_0}^{C_B(t)} \frac{dC_B}{C_B^2} = \int_0^t -k dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{C_0} - \frac{1}{C_B(t)} = -2kt \Rightarrow \frac{1}{C_B(t)} = \frac{1}{C_0} + 2kt$$

b. On a par le biais du G.P.:

$$P_B = C_B RT = \frac{C_B}{C_0} P$$

$$P_0 = C_0 RT = \frac{C_0 + C_B}{2}$$

$$\Rightarrow P_B = P_0 \frac{C_B}{C_0} = \frac{2C_B P}{C_0 + C_B}$$

$$\Rightarrow 1 + \frac{C_B}{C_0} = 2 \frac{P}{P_0} \Rightarrow P_B = \left(\frac{2P}{P_0} - 1 \right) C_0$$

$$\Rightarrow 1 + \frac{C_B}{C_0} = 2 \frac{P}{P_0} \Rightarrow P_B = \left(\frac{2P}{P_0} - 1 \right) C_0$$

On va poser un modèle linéaire entre $\frac{1}{C_B(t)}$ et t

Résultat:

- les résidus dispersés aléatoirement
- $R^2 \approx 0.9999$

\Rightarrow Modèle linéaire valide

$$\text{On en tire } \frac{1}{C_B} = 2.395 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot t$$

$$C_{B0} = 0.0502 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \leftarrow \text{ordonnée}$$

c. On a l'aire

$$A = 2.395 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$d. t_{1/2} = \frac{1}{2k C_{B0}}$$

$$\text{A.N.: } C_{B0} = \frac{P_0}{RT} = 20 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\text{d'où } t_{1/2} = \frac{1}{2.395 \cdot 10^{-5} \cdot 20} = 2083 \text{ s} \approx 34 \text{ min } 40 \text{ s}$$

2. a. On ne travaille plus à volume constant!

b. Avec GP, on a

$$\begin{cases} P_0 V = (n_0 - \xi) n T \\ P_0 V_0 = n_0 R T \end{cases}$$

ξ	$2B \rightarrow D$	Total
Et	$n_0 - \xi$	n_0
ξ	$n_0 - \xi$	$n_0 - \xi$

$$\Rightarrow \xi(t) = n_0 \left(1 - \frac{V(t)}{V_0} \right)$$

Or on a

$$n_B(t) = n_0 - 2\xi(t) = n_0 \left(\frac{2V(t)}{V_0} - 1 \right)$$

$$\Rightarrow V(t) = \frac{V_0}{2} \left(1 + \frac{n_B(t)}{n_0} \right)$$

$$\left\| \frac{1}{V(t)} \frac{dV(t)}{dt} \right\| \text{ par définition}$$

$$\text{donc } -\frac{dn_B}{dt} = d\xi \text{ donc par change de variable}$$

$$\left| V(t) = -\frac{1}{2} \frac{1}{V(t)} \frac{dn_B(t)}{dt} \right|$$

Avec valeur Hoff,

$$V(t) = k \left(\frac{n_B(t)}{V(t)} \right)^2$$

$$\text{donc } \frac{dn_B(t)}{dt} = -2k \frac{n_B^2(t)}{V(t)}$$

$$\text{donc } \left| \frac{dn_B(t)}{dt} = -\frac{4k n_0}{V_0} \frac{n_B^2(t)}{n_0 + n_B(t)} \right|$$

$$d. \int_{n_0}^{0} n_B \left(n_0 \frac{dn_B}{n_B^2} + \frac{dn_B}{n_B} \right) = -\frac{4k n_0}{V_0} \int_0^t dt \text{ par séparation des variables}$$

donc

$$\ln \left(\frac{n_B}{n_0} \right) + 1 - \frac{n_0}{n_B} = -\frac{4k n_0 t}{V_0}$$

e. Modèle linéaire pour

$$\ln \left(\frac{n_B(t)}{n_0} \right) + 1 - \frac{n_0}{n_B} = f(t) = bt + c$$

avec -résidus décalés } modèle valide, $-R^2 \sim 0.999 \dots$

On trouve

$$\begin{cases} a = -0.0077 \\ b = -9.579 \cdot 10^{-4} \end{cases}$$

$$\text{Or } b = -\frac{4k n_0}{V_0} \Rightarrow k = -\frac{b \cdot V_0}{4 n_0}$$

$$\Rightarrow k = -\frac{b R T}{4 R}$$

$$\text{A.N } k \approx 1.20 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Exercice 1C:

1.



$$\text{avec } K_{20} = K_{30} \times K_{40}$$

$$A.N.: K_{20} = 10^{-7}$$

2.

$$A.\text{concentr.} \quad \alpha_4 = 0.99$$

EF	no	n	1	1	1
EF	no	n-4xno	4xno	2xno	2xno

$$A' \text{ l'équilibre, } K_{10} = \frac{a(\text{OH}^-)_{\text{eq}}^2 a(\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+})_{\text{eq}}}{a(\text{NH}_3)_{\text{eq}}^4 a(\text{Cd}(\text{OH})_2)_{\text{eq}}} = 1$$

$$= \frac{2 \times 10^{-3} \times 10^{-3}}{10^{-4} \times 10^{-4} \times 10^{-7}}$$

$$n = \left(\sqrt[4]{\frac{2 \times 10^{-3} \times 10^{-3}}{10^{-4} \times 10^{-4} \times 10^{-7}}} + 4x \right) n_0$$

$$A.N.: n = 1.4 \text{ mol}$$

Exercice 2C:

1. Temps $t_{1/2}$:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^a$$

$$1^{\text{er}} \text{ cas: } a = 0$$

$$[A](t) = [A]_0 - kt \Rightarrow t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

$$2^{\text{e}} \text{ cas: } a = 1$$

$$\ln\left(\frac{[A](t)}{[A]_0}\right) = -kt \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

$$3^{\text{e}} \text{ cas: } a > 1$$

$$\frac{1}{[A]^{a-1}} - \frac{1}{[A]_0^{a-1}} = +kt \Rightarrow t_{1/2} = \frac{2^{a-1} - 1}{[A]_0^{a-1} k}$$

2. 1^{er} exp:

$$a. r = k[\text{BSCF}][\text{NO}]^b$$

$$\text{or } [\text{NO}] \gg [\text{BSCF}] \Rightarrow \text{dégénérescence totale}$$

$$r = k_{\text{app}} [\text{BSCF}]^a \quad \text{car } [\text{NO}](t) \approx [\text{NO}]_0 \quad \forall t$$

b. On a pour passer de,

$$10 \rightarrow \frac{10}{2} \Rightarrow 10 \text{ ms expires}$$

$$5 \rightarrow \frac{5}{2} \Rightarrow \text{expirations}$$

$$2.5 \rightarrow \frac{2.5}{2} \Rightarrow \text{expirations}$$

Le $t_{1/2}$ est inversement si on change $[\text{BSCF}]_0$ (changer l'ingrédient des temps) \Rightarrow réaction ordre 1 en BSCF

On en calcule alors

$$k_{\text{app}} = \frac{k(2)}{t_{1/2}}$$

$$A.N.: k_{\text{app}} = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} = 6.93 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

3. 2^e expérience :

a. On va définir un nouveau k_{app} par cette nouvelle constante initiale en H_2O
 On a alors avec $10 \rightarrow \frac{10}{2}$ car $t'_{1/2} = 20 \text{ min}$

$$\text{A.N } \frac{1}{k_{app}} = \ln(2) = 3.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

b. On a alors

$$\frac{k_{app}}{k_{app}'} = \frac{[H_2O]_0}{[H_2O]_0'} \quad \text{car même température et les 2 expériences}$$

$$\Rightarrow b = \ln\left(\frac{k_{app}}{k_{app}'}\right) \quad \text{A.N } \approx 1$$

$$\ln\left(\frac{[H_2O]_0}{[H_2O]_0'}\right)$$

On a affaire à une réaction S_N2 : $r = k[H_2O][R_2]$