

A traiter en 1h30

Calculatrice autorisée

Problème 1 : Le chlore et ses dérivésLes données sont en fin d'énoncé.

La désinfection des eaux de piscine fait encore largement appel au chlore et à ses dérivés.

L'objet du problème suivant est d'aborder quelques aspects de ce traitement.

III.A - L'élément chlore

III.A.1) Situer le chlore dans la classification périodique des éléments.

III.A.2)

a) A quelle famille d'éléments chimiques appartient le chlore ?

b) Donner le nom des autres éléments chimiques de cette famille.

III.A.3) Donner la structure de Lewis de Cl_2 , Cl^- , $HClO$, ClO^- .

III.A.4) Indiquer la géométrie de la molécule $HClO$,

III.B - Oxydoréduction

III.B.1) Dans les conditions standard, à 298 K, le potentiel chimique du dichlore en solution aqueuse vaut :

$$\mu^\circ(298K)Cl_2(aq) = +5,70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\mu^\circ(298K)Cl_2(g) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) .$$

Déterminer la concentration en $Cl_2(aq)$ d'une eau en présence de dichlore gazeux sous une pression de 1 bar, à 298 K.

III.B.2) Lecture du diagramme $E = f(pH)$ ci-après.

a) Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément chlore pour les espèces intervenant dans le diagramme : $Cl_2(aq)$, Cl^- , $HClO$, ClO^- . Quelles sont les espèces qui peuvent se comporter comme des oxydants, des réducteurs ?

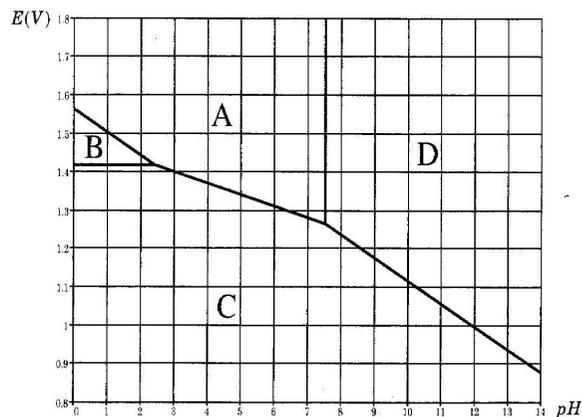


Diagramme potentiel-pH du chlore

Le diagramme ci-dessus est tracé pour une concentration totale en élément chlore dans la solution aqueuse de $c = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La frontière entre espèces correspond à l'égalité des concentrations molaires en élément chlore de part et d'autre de cette frontière.

b) Identifier les espèces A, B, C, D.

c) Déterminer, à partir du diagramme et en justifiant la méthode utilisée :

- le potentiel standard du couple $HClO/Cl^-$.
- le pK_a du couple $HClO/ClO^-$.
- Comparer les valeurs déterminées à celles indiquées dans l'énoncé.

d) Calculer les pentes des différentes frontières du diagramme.

III.B.3) Écrire la réaction de dismutation du dichlore en solution aqueuse, calculer sa constante d'équilibre.

III.C - L'eau de Javel

L'eau de Javel est une solution aqueuse équimolaire d'ions Na^+ et ClO^- .

Le degré chlorométrique désigne le nombre de litres de dichlore qui peuvent être libérés par l'addition d'acide chlorhydrique en quantité non limitante à un litre d'eau de Javel dans les conditions normales de température et de pression (273 K, 1,013 bar).

III.C.1) À combien de moles de dichlore correspond un litre d'eau de Javel commerciale à 48 « degrés chlorométriques » ? *Note : Il s'agit de dichlore gazeux*

Dans une piscine de 60 m^3 , on introduit de l'eau de Javel commerciale à 48 degrés chlorométriques.

III.C.2) Quelle est la concentration des ions ClO^- , en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, d'une solution à $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en élément chlore ? En déduire le volume d'eau de Javel commerciale à verser dans la piscine pour obtenir la même concentration.

III.C.3) Quel est alors le pH de l'eau de la piscine ?

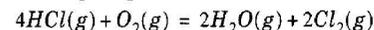
III.C.4) Quel volume d'acide chlorhydrique à $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ doit-on verser pour amener le pH de cette eau à 7,5.

III.C.5) Quelle est la propriété de cette eau ?

III.C.6) Quel risque y a-t-il à verser de l'acide chlorhydrique dans de l'eau de Javel concentrée ?

III.D - Réaction de Deacon

La production de dichlore est actuellement assurée essentiellement par électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium. Cependant, dans le cas où on souhaite valoriser le chlorure d'hydrogène obtenu comme sous produit dans des synthèses organiques, on utilise la réaction de Deacon :



III.D.1)

a) Calculer l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température (on se placera dans le cadre de l'approximation d'Ellingham).

b) Calculer la constante d'équilibre K° à 750 K

III.D.2) Sous une pression de 1 bar, maintenue constante, à la température de 750 K, on mélange une mole de dioxygène et 4 mole de chlorure d'hydrogène. Calculer la composition du système à l'équilibre.

III.D.3) Indiquer et justifier dans quel sens évolue cet équilibre, si :

a) on augmente la température, la pression étant maintenue constante ;

b) on augmente la pression, la température étant maintenue constant ;

c) on introduit une faible quantité d'air, la pression et la température étant maintenues constantes.

III.D.4) Cette réaction est catalysée par du chlorure de cuivre II. Quel est l'effet du catalyseur sur la réaction ?

Données :

Nombre atomique du chlore $Z = 17$, de l'oxygène $Z = 8$, de l'hydrogène $Z = 1$

Masse molaire atomique du chlore : $35,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$

Masse molaire atomique de l'hydrogène : $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$

couple HClO/ClO^- $pK_a = 7,5$; $K_{\text{eau}} = 10^{-14}$;

$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Dans la relation de Nernst, on prendra $\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,059 \text{ V}$ à 298 K

Potentiels rédox standards :

Couple	HClO/Cl^-	$\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-$	$\text{HClO}/\text{Cl}_2(\text{aq})$	$\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
E° (à $pH = 0$) en Volt	1,49V	1,39	1,59	0,62	0,08

	$\text{HCl}(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) \text{ kJ.mol}^{-1}$	-92,34	0	0	-241,94
$\Delta_f S^\circ(298 \text{ K}) \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	186,77	223,06	205,1	188,82

III.C - L'eau de Javel

III.C.1)



Un litre d'eau de Javel à 48 °C peut donc libérer 48 / 22,4 = 2,14 mol de dichlore. D'après la stœchiométrie de l'équation précédente, sa concentration en ions hypochlorite est donc $C_{\text{comm}}(\text{ClO}^-) = 2,14 \text{ mol.L}^{-1}$.

III.C.2)

Si tout l'élément chlore est sous forme ClO^- : 1 mg Cl = $1.10^{-3} / 35,5 = 2,8.10^{-5} \text{ mol}$.

D'où $C_{\text{pisc}}(\text{ClO}^-) = 2,8.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Alors : $V_{\text{comm}} = \frac{C_{\text{pisc}} V_{\text{pisc}}}{C_{\text{comm}}} = 0,79 \text{ L}$ d'eau de Javel commerciale à diluer dans la piscine.

III.C.3)

La réaction acido-basique prépondérante a pour équation :



En notant ω la concentration en ions HO^- , on a donc $K = \frac{\omega^2}{C^\circ (C_{\text{pisc}} - \omega)}$

Après calcul, on trouve $\omega = 3,0.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ d'où $\text{pH} = 8,5$.

(La formule $\text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_b + \text{p}C_{\text{pisc}}) = 5,5$ est aussi directement applicable ici)

III.C.4)

La piscine contient initialement $n(\text{ClO}^-) = C_{\text{pisc}} V_{\text{pisc}} = 1,68 \text{ mol}$. Pour arriver à $\text{pH} = 7,5 = \text{p}K_a$, il faut donc transformer la moitié de cette quantité d'ions hypochlorite en acide hypochloreux selon la transformation totale d'équation $\text{ClO}^- + \text{H}^+ = \text{HOCl}$. Il faut donc introduire 0,84 mol d'ions H^+ soit 94 mL d'acide chlorhydrique à 9 mol.L⁻¹.

III.C.5)

Si la concentration en ions hypochlorite et acide hypochloreux était plus élevée, on pourrait la considérer comme une solution tampon...

III.C.6)

Par introduction d'un excès d'acide chlorhydrique, on risque de provoquer la médiamutation des ions hypochlorite et chlorure, provoquant un dégagement de dichlore, toxique.

III.D - Réaction de DEACON

$$\text{III.D.1.a)} \quad \Delta_r h^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f h_i^\circ \quad \text{et} \quad \Delta_r s^\circ = \sum_i \nu_i s_{m,i}^\circ$$

$$\Delta_r h^\circ = -114,52 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta_r s^\circ = -128,42 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Erreur d'énoncé : les valeurs fournies ne sont pas des entropies standard de formation mais des entropies molaires absolues, mais cela ne change rien au calcul.

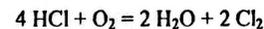
$$\text{D'où } \Delta_r G^\circ(T) = -114 520 + 128,42 T \text{ J.mol}^{-1}$$

III.D.1.b)

On trouve $\Delta_r G^\circ(750 \text{ K}) = -18,21 \text{ kJ.mol}^{-1}$ d'où $K^\circ(750 \text{ K}) = 18,5$.

$$\left(\frac{K^\circ}{P^\circ} \right) = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$$

III.D.2)



$$4 \quad 1 \quad 0 \quad 0$$

$$4-4\xi \quad 1-\xi \quad 2\xi \quad 2\xi$$

$n = 5 - \xi$ (nombre total de mol de gaz)

D'où, en reportant dans le quotient réactionnel,

$$K^\circ = \frac{(2\xi)^4 (5-\xi) P^\circ}{4^4 (1-\xi)^5 P}$$

La résolution de cette intéressante équation du cinquième degré donne $\xi = 0,684 \text{ mol}$.

D'où la composition à l'équilibre : $n(\text{HCl}) = 1,264 \text{ mol}$; $n(\text{O}_2) = 0,316 \text{ mol}$;

$n(\text{Cl}_2) = n(\text{H}_2\text{O}) = 1,368 \text{ mol}$ et la quantité totale de gaz : $n = 4,316 \text{ mol}$.

III.D.3.a)

Partons de l'équilibre précédent où $Q = K^\circ(T)$ et augmentons la température T à pression P fixée, en supposant la composition inchangée : d'après le loi de Van't Hoff et compte tenu que $\Delta_r H^\circ < 0$, K° diminue ; en revanche, Q ne dépend pas de T et est donc inchangé. Ainsi, l'augmentation de T conduit à un nouvel état où $Q > K^\circ$ et provoque donc, d'après la loi de Guldberg et Waage, un déplacement de l'équilibre dans le sens indirect.

III.D.3.b)

Partons de l'équilibre précédent où $Q = K^\circ(T)$ et augmentons la pression P à température T fixée, en supposant la composition inchangée : d'après l'expression du quotient réactionnel, celui-ci diminue ; en revanche, K° ne dépend que de T et est donc inchangée. Ainsi, l'augmentation de P conduit à un nouvel état où $Q < K^\circ$ et provoque donc, d'après la loi de Guldberg et Waage, un déplacement de l'équilibre dans le sens direct.

III.D.3.c)

Le cas n'est pas immédiat ici : on n'échappe pas à un calcul

Quotient réactionnel $Q = \prod_i a_i^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{n_i}{n} \right)^{\nu_i}$ puisque $p = p^\circ$ est fixée.

$$\text{D'où } \frac{dQ}{Q} = \sum_i \nu_i \left(\frac{dn_i}{n_i} - \frac{dn}{n} \right) = -\frac{dn(\text{O}_2)}{n(\text{O}_2)} + \frac{5dn(\text{O}_2)}{n} = \left(-\frac{1}{n(\text{O}_2)} + \frac{5}{n} \right) dn(\text{O}_2)$$

n la quantité totale de gaz, et sachant que $dn = \sum_i \nu_i dn_i = 5 \times dn(\text{O}_2)$

$$\text{soit } dn = 5dn(\text{O}_2)$$

or on part de l'état où $n_{\text{O}_2} = 0,316 \text{ mol}$ et $n_{\text{tot}} = 4,316 \text{ mol}$

$$\Rightarrow -\frac{1}{n_{\text{O}_2}} + \frac{5}{n} < 0 \quad \text{d'où } dn_{\text{O}_2} > 0 \Rightarrow \underline{dQ < 0}$$

Comme $K^\circ = \text{cte}$ ($T = \text{cte}$) et qu'il se déplace dans le sens d'une augmentation de Q (afin de retrouver $Q = K^\circ$) \Rightarrow sens direct.

III.D.4)

L'effet du catalyseur sur la réaction est de la rendre plus rapide. Ceci est d'autant plus intéressant que la réaction est thermodynamiquement favorisée à basse température (cf. III.D.3.a) et qu'une baisse de température ralentit la cinétique ; avec un catalyseur on peut espérer trouver un bon compromis cinétique / thermodynamique.

III.D.3.a.

Partons de l'équilibre précédent où $Q = K^\circ(T)$ et augmentons la pression P à température T fixée, en supposant la composition inchangée : d'après l'expression du quotient réactionnel, celui-ci diminue ; en revanche, K° ne dépend que de T et est donc inchangée. Ainsi, l'augmentation de P conduit à un nouvel état où $Q < K^\circ$ et provoque donc, d'après la loi de Guldberg et Waage, un déplacement de l'équilibre dans le sens direct.

