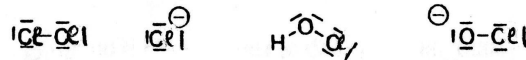


MP* **Pb de révision – Eléments de corrigé**
Le chlore et ses dérivés (Centrale MP 2006)

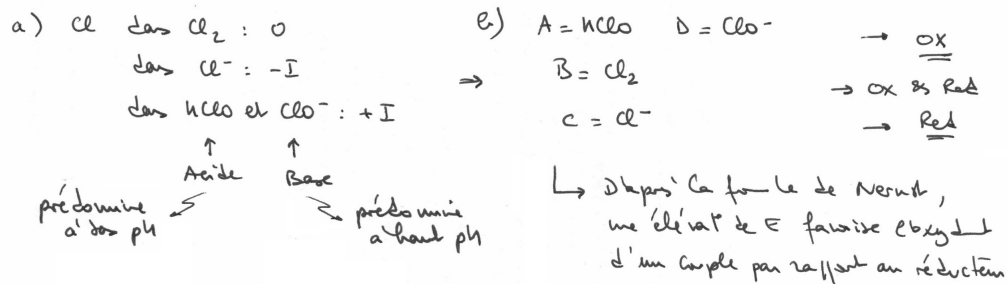
III.A. L'élément chlore

1. $Z = 17 = 2 + 8 + 7$ donc le chlore est sur la troisième ligne et la 7^{ème} colonne sans compter le bloc d, i.e. sur la 3^{ème} ligne et la 17^{ème} colonne.
2. C'est un **halogène**, les autres halogènes étant le **fluor**, le **brome**, l'**iode** et l'**astate**.
3. Attention, dans HClO, c'est O l'atome central (non précisé par l'énoncé mais un peu fatal car O est divalent alors que Cl est monovalent) :



4. D'après la formule de Lewis, O est entouré de deux doublets liants (avec O et H) et de deux doublets libres, ce qui est tout à fait analogue à la situation de H₂O ; la géométrie autour de O est donc tétraédrique du point de vue des doublets, ce qui, compte tenu des doublets libres, donne **une géométrie coudée** (type AX₂E₂ en nomenclature VSEPR).

III.B.2.



c) Couple HClO / Cl⁻ :

- 1/2 égal électrons : $\text{HClO} + 2e^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
- Condition de Frontière :
$$\begin{cases} E = E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}^-} + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{HClO}]}{[\text{Cl}^-]} \cdot h \right) \\ \& [\text{HClO}] = [\text{Cl}^-] \end{cases}$$

d'où $E_{\text{Fr}} = E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}^-} - \frac{0,059}{2} \text{pH}$

- lecture graphique : A' pH = 3 $E_{\text{Fr}} = 1,40 \text{ V} \rightarrow E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}^-} = 1,49 \text{ V}$
 en accord avec les données !

Couple HClO / ClO⁻

- Équation acide / base : $\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} = \text{ClO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- Condition de Frontière :
$$\begin{cases} K_A = \frac{[\text{ClO}^-] \cdot h}{[\text{HClO}]} \approx \text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} \\ \& [\text{HClO}] = [\text{ClO}^-] \end{cases}$$

d'où $\text{pH}_{\text{Fr}} = \text{p}K_A$

- lecture graphique : $\text{pH}_{\text{Fr}} = 7,5 \rightarrow \text{p}K_A = 7,5$ En accord avec les données !

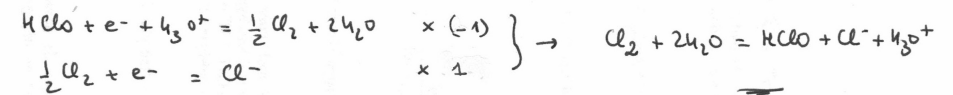
- d) D'après la formule de Nernst et selon le calcul effectué ci-dessus pour HClO / Cl⁻, la pente d'une frontiere redox est :

$$\frac{V_{\text{H}_3\text{O}^+}}{n_{\text{electrons échange}}} \times 0,059 \text{ V/unité pH}$$

$V_{\text{H}_3\text{O}^+} = \text{coeff. stoech. de H}_3\text{O}^+ \text{ de la 1/2 réaction}$
 (< 0 la plus part du temps)

$$\begin{cases} \text{A/B : } \text{HClO} + e^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{pente } -0,059 \text{ V/unité pH} \\ \text{B/C : } \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + e^- = \text{Cl}^- \rightarrow \text{pente nulle} \\ \text{A/C : } \text{HClO} + 2e^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow -0,030 \text{ "} \\ \text{D/C : } \text{ClO}^- + 2e^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow -0,059 \text{ "} \end{cases}$$

III.B.3. Dismutation du dichlore :



→ 2 façon d'obtenir sa constante K°.

- ① Thermodynamique ; A l'éq. la E_{Nernst} des 2 couples sont égaux :

$$E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}_2} + 0,059 \log \frac{[\text{HClO}]}{[\text{Cl}_2]^{1/2}} \cdot h = E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} + 0,059 \log \frac{[\text{Cl}_2]^{1/2}}{[\text{Cl}^-]}$$

qui donne
$$\frac{[\text{HClO}][\text{Cl}^-] \cdot h}{[\text{Cl}_2]} = 10^{(E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}_2}) / 0,059}$$

$= K^\circ \text{ à l'éq.}$

$= 4,4 \cdot 10^{-4}$
 AN

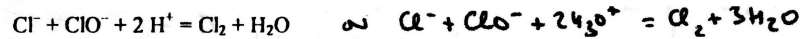
- ② A partir du diagramme en exploitant le pH au point d'intersection des domaines A, B, C

↳ En ce point $2[\text{Cl}_2] = [\text{HClO}] = [\text{Cl}^-] = 4/3$
 et l'équilibre de dismutation se réalise donc

$$\begin{aligned} K^\circ &= \frac{[\text{HClO}][\text{Cl}^-] \cdot h}{[\text{Cl}_2]} = \frac{4/3 \times 4/3}{4/6} \cdot 10^{-4} \\ &= \frac{2}{3} \cdot 4 \cdot 10^{-4} = \frac{2}{3} \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2,3} \approx 3 \cdot 10^{-4} \\ &\quad \downarrow \\ &\quad \text{précisé} \end{aligned}$$

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)

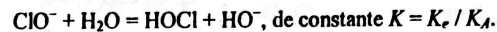
Si tout l'élément chlore est sous forme ClO^- : $1 \text{ mg Cl} = 1.10^{-3} / 35,5 = 2,8.10^{-5} \text{ mol}$.

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 $K = \frac{\omega^2}{C^0(C_{\text{pisc}} - \omega)}$

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

(La formule $\text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}C_{\text{pisc}}) = 5,5$ 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 $0,84 \text{ mol}$ 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

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

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

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.

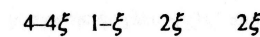
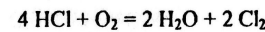
$$\text{D'où } \Delta_r G^\circ(T) = -114 520 + 128,42 T \text{ J.mol}^{-1}$$

III.D.1.b)

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

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

III.D.2)



$$n = 5 - \xi \quad (\text{nombre total de mol de gaz})$$

D'où, en reportant dans le quotient réactionnel,

$$K^\circ = \frac{(2\xi)^4 (5-\xi)^5}{4^4 (1-\xi)^5} \frac{P^0}{P}$$

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.

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

n la quantité totale de gaz. et sachant que $dn = \delta n_{\text{air ajoutée}} = 5 \times \delta n_{\text{O}_2 \text{ ajoutée}}$

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

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

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

Comme $K^\circ = \text{cte}$ ($T = \text{cte}$) et qu'on 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.