

PROBLÈME II -

CHIMIE

L'eau de Javel

Toutes les données nécessaires se trouvent au début de chaque partie. Tous les gaz seront considérés comme parfaits, les solutions idéales et les solides idéaux.

Première partie : généralités

Étudiée particulièrement à partir de 1775 par le chimiste français Claude Louis Berthollet, dont la manufacture de produits chimiques a été construite dans le quartier de Javel à Paris, l'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq.})} + \text{ClO}^-_{(\text{aq.})}$) et de chlorure de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq.})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq.})}$), composé résiduel du processus de fabrication, en présence d'un excès de soude. L'eau de Javel est donc oxydante et caustique ($11,5 < \text{pH} < 12,5$) : sa composition varie en fonction du pH d'utilisation et du temps écoulé depuis sa fabrication. Des espèces minoritaires chlorées, chlorite de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq.})} + \text{ClO}_2^-_{(\text{aq.})}$) et chlorate de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq.})} + \text{ClO}_3^-_{(\text{aq.})}$), issues du processus de décomposition de l'eau de Javel peuvent être aussi présentes.

Données :

— numéros atomiques :

Atome	Oxygène	Chlore
Numéro atomique	8	17

— masses molaires atomiques :

Atome	Sodium	Chlore
Masse molaire atomique ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	23,0	35,5

II.1. Autour des éléments chlore et oxygène

II.1.a. Donner les configurations électroniques des atomes d'oxygène O et de chlore Cl et des ions oxyde O^{2-} et chlorure Cl^- dans leur état fondamental.

II.1.b. Donner une représentation de Lewis des ions hypochlorite ClO^- , chlorite ClO_2^- et chlorate ClO_3^- (Cl est l'atome central pour les trois ions), de l'acide hypochloreux HClO (O étant l'atome central) et de la molécule de dichlore Cl_2 .

II.1.c. Quels sont les nombres d'oxydation du chlore dans les composés cités ? Donner cette réponse en recopiant et complétant le tableau 1.

Espèce chimique	Cl^-	Cl_2	HClO	ClO^-	ClO_2^-	ClO_3^-
Nombre d'oxydation du chlore						

TABLEAU 1 – Tableau à recopier et compléter.

II.2. Décomposition de l'acide hypochloreux HClO en phase gazeuse

Données :

- $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
- tables thermodynamiques à 298 K :

Espèces	HClO _(g)	Cl ₂ O _(g)	H ₂ O _(g)
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-	80,3	-241,3
$S_m^\circ \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\text{)}$	236,6	266,1	188,7

où $\Delta_f H^\circ$ et S_m° sont respectivement l'enthalpie molaire standard de formation et l'entropie molaire standard des corps considérés à 298 K.

En phase gazeuse, l'acide hypochloreux, de pression partielle $p_{\text{HClO}} = 0,060 \text{ bar}$, peut se déshydrater en formant de l'hémioxyde de chlore Cl₂O et de l'eau, en phase gazeuse dans ces conditions, suivant la réaction (1) d'équation :



II.2.a. Calculer, à 298 K, l'entropie standard $\Delta_r S_1^\circ(298 \text{ K})$ de la réaction (1) et l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^\circ(298 \text{ K})$ de la même réaction. Le signe de $\Delta_r S_1^\circ(298 \text{ K})$ était-il prévisible ?

II.2.b. En déduire la valeur de l'enthalpie standard $\Delta_r H_1^\circ(298 \text{ K})$ de la réaction (1). Commenter le résultat obtenu. Déterminer enfin la valeur de l'enthalpie standard de formation de l'acide hypochloreux $\Delta_f H^\circ(\text{HClO})$ en phase gazeuse à 298 K.

II.2.c. Calculer, à 298 K, l'enthalpie libre de la réaction $\Delta_r G_1$ dans le cas où initialement on dispose d'un système fermé de volume V contenant de l'acide hypochloreux HClO pur sous une pression partielle $p_{\text{HClO}} = 0,060 \text{ bar}$. Préciser alors le sens d'évolution du système.

II.2.d. Préciser la composition du système obtenu à l'équilibre.

II.2.e. Quelle est l'influence d'une augmentation de pression sur l'équilibre de déshydratation de l'acide hypochloreux à 298 K ? Justifier la réponse.

II.3. Structure cristallographique du chlorure de sodium NaCl

Données :

- masses molaires atomiques :

Atome	Sodium	Chlore
Masse molaire atomique (g.mol ⁻¹)	23,0	35,5

- rayons ioniques :

Ions	Na ⁺	Cl ⁻
Rayons ioniques (pm)	102	184

- masse volumique du chlorure de sodium $\rho_{\text{NaCl}} = 2\,160 \text{ kg.m}^{-3}$;

- nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Le chlorure de sodium NaCl, composé résiduel du processus de fabrication de l'eau de Javel, cristallise dans une structure où les ions chlorure Cl^- forment un réseau cubique à faces centrées alors que les ions sodium Na^+ occupent les interstices octaédriques.

II.3.a. Donner une représentation de la maille conventionnelle de chlorure de sodium.

II.3.b. Définir, puis préciser la coordinence de chaque ion.

II.3.c. Exprimer la masse volumique ρ_{NaCl} de ce solide ionique en fonction du paramètre de maille a . En déduire une valeur approchée de a et la comparer à la double somme des rayons ioniques.

Deuxième partie : quelques propriétés chimiques des ions hypochlorite dans l'eau de Javel

Données :

- constante d'acidité à 298 K du couple HClO/ClO^- : $K_a = 10^{-7,5}$;
- produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$;
- on prendra $\frac{RT}{F} \times \ln 10 \approx 0,06 \text{ V}$.

Document n° 1 - Stabilité des ions hypochlorite

La décomposition de l'eau de Javel avec formation de dioxygène O_2 est favorisée par l'ajout de sels métalliques qui catalysent cette réaction, par une diminution du pH, une augmentation de la force ionique et une augmentation de la température. Cette décomposition, produisant un gaz, conduit dans des récipients fermés à une augmentation de la pression au-dessus du liquide et est donc à éviter pour des raisons de sécurité. L'eau de Javel est donc vendue dans des contenants en plastique étanches à la lumière et non contaminés par des ions métalliques.

En l'absence de catalyseurs, la décomposition de l'ion hypochlorite en ion chlorate ClO_3^- (aq.) est beaucoup plus rapide que l'oxydation de l'eau (d'un facteur 10, ce qui correspond approximativement à 95 % de la perte d'ions hypochlorite ClO^-). Les ions chlorate ClO_3^- (aq.) présents dans le milieu ne possèdent aucune propriété bactéricide.

Document n° 2 - Superposition de diagrammes potentiel - pH

La figure 6 (page 11) est la superposition des droites relatives au couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ et d'un diagramme simplifié de l'élément chlore, c'est-à-dire dans une situation chimique sans présence d'ions chlorate. Les seules espèces à envisager sont donc celles des couples du tableau 2 (page 12) pour lesquelles on indique la valeur du potentiel standard E° par rapport l'E.S.H. (Electrode Standard à Hydrogène).

La figure 7 (page 11) superpose au diagramme simplifié du chlore précédent les segments de droites traduisant les lois de Nernst de deux couples où intervient l'ion chlorate conformément aux données du tableau 3 (page 12).

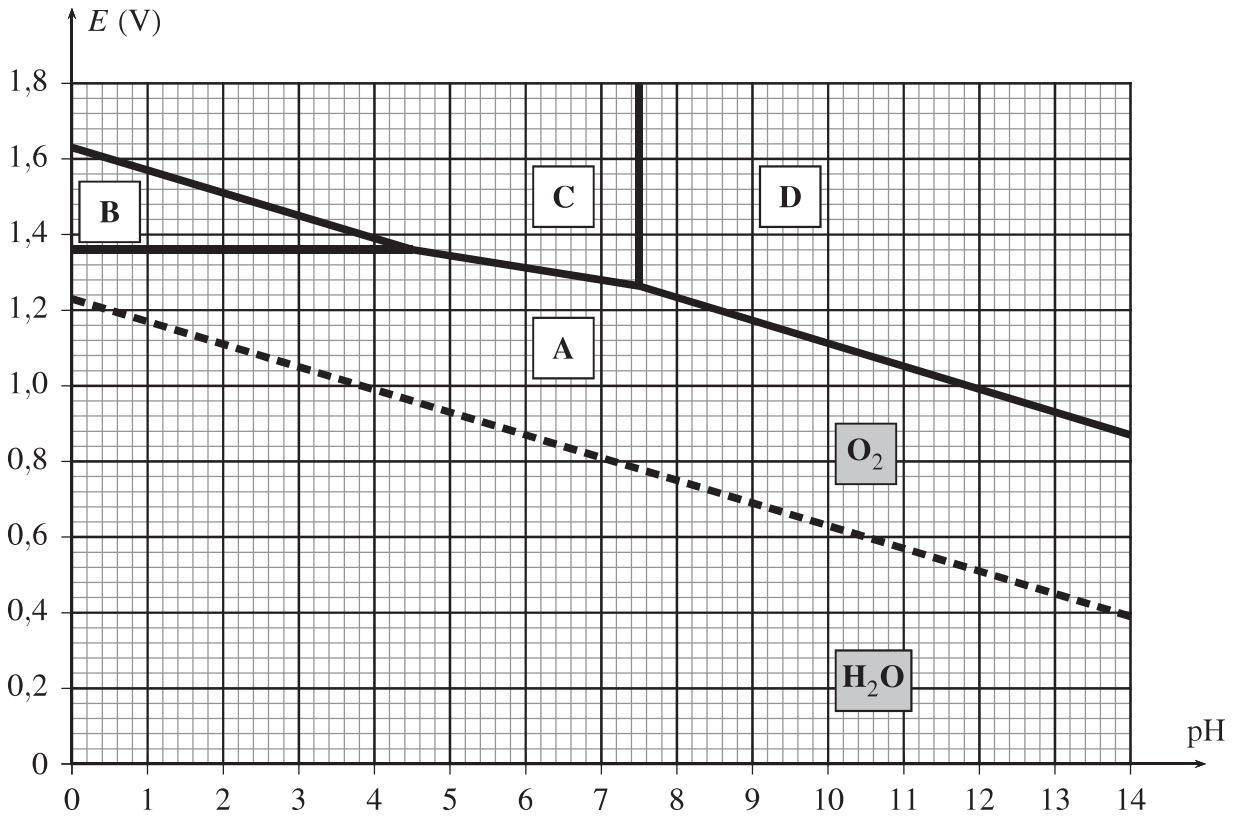


FIGURE 6 – Superposition des diagrammes potentiel-pH du chlore simplifié et de l'eau. La concentration des espèces dissoutes est de 1 mol.L^{-1} .

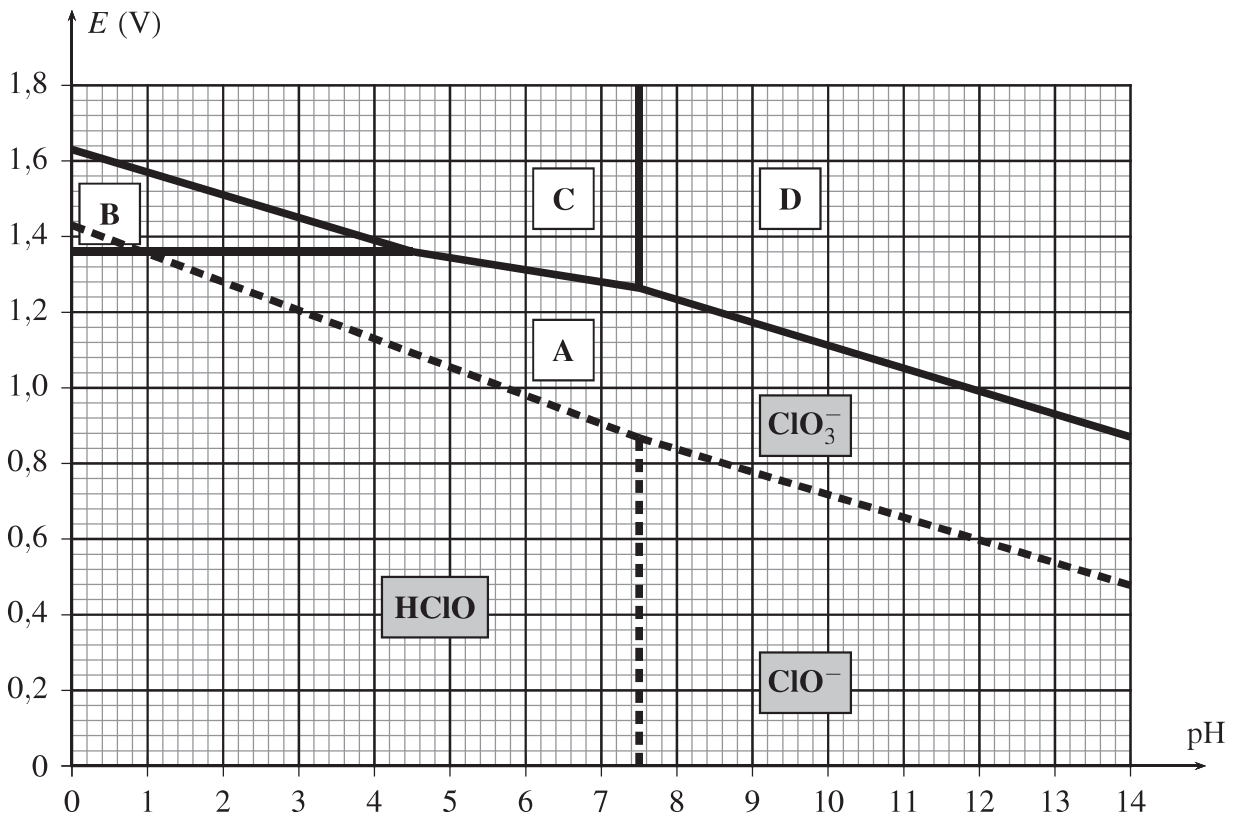


FIGURE 7 – Superposition des diagrammes potentiel-pH du chlore simplifié et des deux couples faisant intervenir les ions chlorate. La concentration des espèces dissoutes est de 1 mol.L^{-1} .

Couples	O ₂ /H ₂ O	Cl ₂ /Cl ⁻	HClO/Cl ₂	HClO/Cl ⁻	ClO ⁻ /Cl ⁻
E° (V/E.S.H.)	1,23	1,36	1,63	1,49	1,73

TABLEAU 2 – Potentiel standard des couples d’oxydoréduction.

Couples	ClO ₃ ⁻ /HClO	ClO ₃ ⁻ /ClO ⁻
E° (V/E.S.H.)	1,43	1,32

TABLEAU 3 – Potentiel standard des couples d’oxydoréduction.

II.4. Fabrication de l’eau de Javel

L’eau de Javel est commercialisée sous deux niveaux de dilution dans des bouteilles à 2,6 % de chlore actif (masse volumique $\rho_1 = 1,03 \text{ g.cm}^{-3}$) et dans des berlingots à 9,6 % de chlore actif (masse volumique $\rho_2 = 1,15 \text{ g.cm}^{-3}$). On définit le pourcentage de chlore actif par la masse de dichlore formé (suite à une acidification du mélange équimolaire d’ions hypochlorite et chlorure) pour 100 g de solution.

II.4.a. Indiquer, pour chacun des domaines (A, B, C, D) présents dans les diagrammes potentiel - pH du document n° 2, l’espèce chimique correspondante.

II.4.b. Préciser alors le principe de fabrication de l’eau de Javel à partir du dichlore Cl₂. Écrire l’équation de la réaction mise en jeu pour une mole de dichlore Cl₂ notée (2).

II.4.c. Calculer alors la concentration molaire volumique en ions hypochlorite dans les solutions à 2,6 % et 9,6 %.

II.4.d. Pourquoi est-il nécessaire de refroidir le mélange réactionnel ?
On donne $\Delta_r H_2^\circ (298 \text{ K}) = -103 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

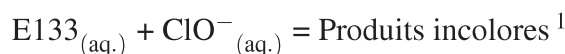
II.4.e. Écrire l’équation des réactions, notées (3) et (4), responsables de la décomposition des ions hypochlorite. On utilisera les plus petits coefficients stœchiométriques entiers dans les réactions (3) et (4).

II.4.f. Calculer les constantes d’équilibre K_3° et K_4° des deux réactions de décomposition des ions hypochlorite ClO⁻.

Troisième partie : suivi de la décomposition du bleu brillant en présence d’hypochlorite de sodium

L’eau de Javel est une solution à base d’ions hypochlorite capable de décomposer de nombreuses substances organiques comme le bleu brillant (E133), colorant alimentaire fréquemment rencontré dans les boissons et les sucreries de couleur bleue.

La cinétique de la décomposition du bleu brillant en présence d'ions hypochlorite d'équation :



est suivie par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance A de la solution au cours du temps à une longueur d'onde donnée. On suppose que la vitesse de la réaction v peut se mettre sous la forme :

$$v = k \times [\text{E133}]^{\alpha} \times [\text{ClO}^{-}]^{\beta}$$

où α est l'ordre partiel par rapport au bleu brillant (E133), β l'ordre partiel par rapport aux ions hypochlorite ClO^{-} et k la constante de vitesse de la réaction. Cette réaction, qui admet un ordre global entier, est réalisée dans les conditions suivantes : température constante et égale à 298 K, milieu réactionnel homogène, réaction quantitative et volume constant.

Document n° 3 - Spectre d'absorption du bleu brillant

La figure 8 trace l'absorbance A du bleu brillant en fonction de la longueur d'onde λ .

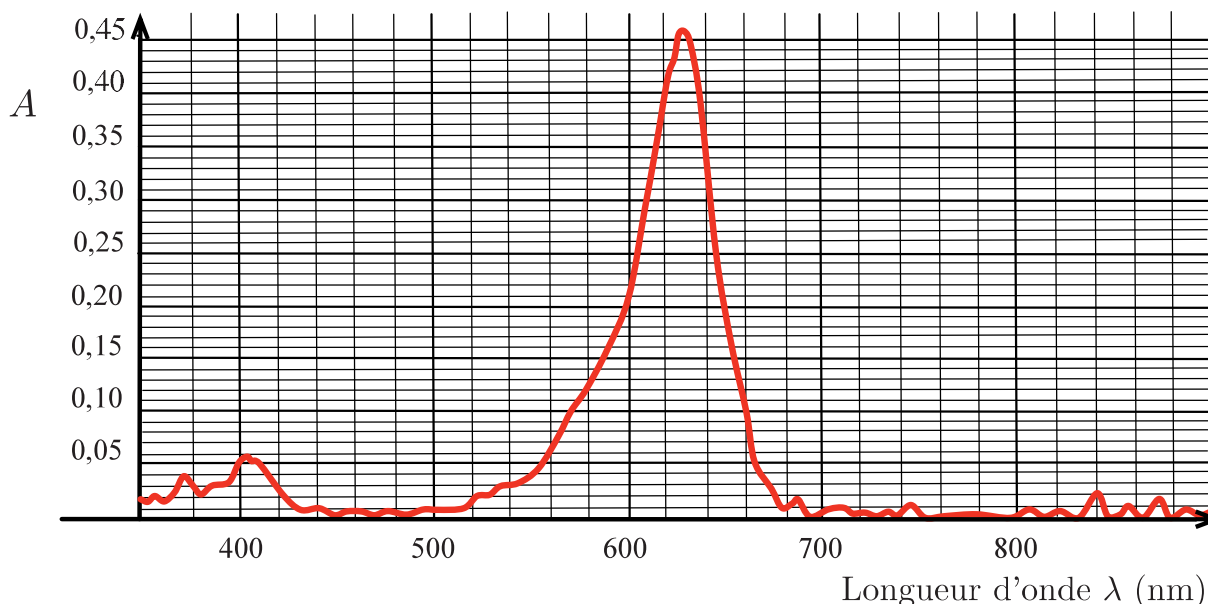


FIGURE 8 – Absorbance A du bleu brillant en fonction de la longueur d'onde λ exprimée en nm.

Document n° 4 - Préparation de la gamme de la solution étalon de bleu brillant

Une gamme étalon est réalisée : à partir d'une solution mère de bleu brillant commercial de concentration molaire volumique connue $c_0 = 4,72 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, des solutions filles sont préparées en utilisant une verrerie adaptée. On obtient alors une série de solutions de bleu brillant de concentrations c connues. L'absorbance A de chaque solution est mesurée dans une cuve en plastique de 1 cm d'épaisseur à une longueur d'onde λ adaptée. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 4 page 14.

1. Les produits ne sont pas bien caractérisés d'après la littérature.

A	0	0,234	0,347	0,456	0,582
c (10^{-6} mol.L $^{-1}$)	0	1,89	2,83	3,78	4,72

TABLEAU 4 – Absorbances et concentrations des solutions.

Document n° 5 - Absorbance d'une solution

Lorsqu'une solution est traversée par un rayonnement polychromatique, elle peut atténuer l'intensité des radiations à certaines longueurs d'onde : on dit qu'elle absorbe ces radiations.

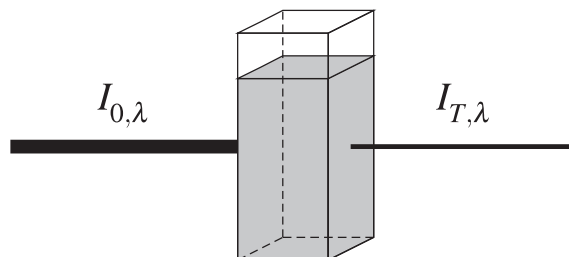


FIGURE 9 – Représentation d'une cuve traversée par un faisceau incident d'intensité $I_{0,\lambda}$. Un faisceau transmis $I_{T,\lambda}$ en émerge. La longueur de la cuve ℓ traversée est de 1 cm.

II.5. Suivi spectrophotométrique de la réaction

Un faisceau de lumière monochromatique (de longueur d'onde λ) d'intensité incidente $I_{0,\lambda}$ traverse une longueur ℓ de solution limpide (phénomène de diffusion négligeable) placée dans une cuve (figure 9). Une partie de la radiation est absorbée par la solution, l'autre est transmise et son intensité est notée $I_{T,\lambda}$.

II.5.a. Définir l'absorbance A d'une solution.

II.5.b. Quelle longueur d'onde de travail λ faut-il choisir pour réaliser les mesures d'absorbance lors de la réalisation de la gamme de solutions étalons ? Quel lien existe-t-il entre cette longueur d'onde et la couleur d'une solution de bleu brillant ?

II.5.c. Détailler le protocole expérimental à mettre en place pour préparer, à partir de la solution mère de bleu brillant, un volume $V = 25,0$ mL d'une solution de bleu brillant de concentration molaire volumique $c = 1,89 \times 10^{-6}$ mol.L $^{-1}$.

II.5.d. Rappeler la loi de Beer-Lambert en précisant les différents termes et leurs unités respectives. Cette loi est-elle vérifiée ?

II.5.e. Avant de réaliser des mesures d'absorbance, il est nécessaire de réaliser le blanc. Expliquer la nécessité d'une telle opération.

II.5.f. En quoi la spectrophotométrie est une technique de choix pour le suivi de cette réaction ?

II.6. Étude cinétique

Protocole expérimental - À l'instant $t = 0$ min, on place dans un bécher de 50 mL un volume $V_1 = 25,0$ mL d'une solution aqueuse de bleu brillant de concentration molaire volumique $c_1 = 4,54 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ et un volume $V_2 = 1,00$ mL d'une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ($\text{ClO}^-_{(\text{aq.})} + \text{Na}^+_{(\text{aq.})}$) de concentration molaire volumique $c_2 = 1,33 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

II.6.a. Montrer que les conditions initiales utilisées vont permettre de déterminer la valeur de l'ordre partiel par rapport au bleu brillant (E133). Dans quelle situation cinétique se trouve-t-on ?

II.6.b. Montrer alors que la vitesse de réaction v peut se mettre sous une forme simplifiée. On notera k_{app} la constante apparente de vitesse.

II.7. Étude expérimentale

Les résultats de l'étude expérimentale menée à 298 K sont rassemblés dans le tableau 5 ci-dessous.

t (min)	0	2,5	5	7,5	10	15
A	0,582	0,275	0,138	0,069	0,034	0,009

TABLEAU 5 – Absorbance A mesurée à divers instants t .

II.7.a. Montrer que si la réaction est d'ordre 1 par rapport au bleu brillant (E133), l'équation ci-dessous est vérifiée :

$$\ln \frac{A}{A_0} = -k_{app} \times t$$

où A et A_0 représentent respectivement les valeurs de l'absorbance à l'instant t et à l'instant initial $t = 0$ min. k_{app} est la constante apparente de vitesse de la réaction.

II.7.b. Déterminer la valeur de k_{app} à 298 K.

II.8. Afin de déterminer l'ordre partiel β , supposé non nul, par rapport aux ions hypochlorite ClO^- , on réalise le même protocole expérimental que précédemment en utilisant toutefois une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ($\text{ClO}^-_{(\text{aq.})} + \text{Na}^+_{(\text{aq.})}$) de concentration molaire volumique $c_3 = 6,65 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹. Les résultats de l'étude expérimentale menée à 298 K sont rassemblés dans le tableau 6 ci-dessous.

t (min)	2,5	5	7,5	10	12,5	15
A	0,389	0,275	0,195	0,138	0,097	0,069

TABLEAU 6 – Absorbance A à différents instants t .

II.8.a. Montrer alors que ces nouvelles conditions initiales s'avèrent suffisantes pour déterminer la valeur de l'ordre partiel β par rapport aux ions hypochlorite.

II.8.b. En déduire la valeur de la constante de vitesse k de la réaction de décomposition du bleu brillant en présence d'ions hypochlorite.

Fin de l'énoncé