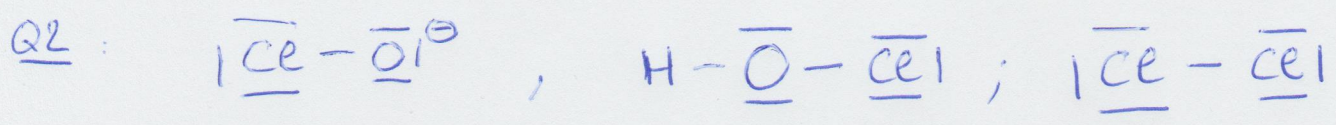


Exercice : L'eau de Javel

I. Généralités

Q1 : Halogènes → colonne 17.
Ion stable → Cl^-



II. Décomposition de l'acide hypochloreux

Q3

		$2\text{HClO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$		
Etat initial	0	n_0	0	0
Etat intermédiaire	ξ	$n_0 - 2\xi$	ξ	ξ
Etat final	ξ_f	$n_0 - 2\xi_f$	ξ_f	ξ_f

Q4 : Loi des gaz parfaits

$$n_0 = \frac{P_0 \cdot V}{RT}$$

AN: $n_0 = \frac{8,314 \times 10^5 \times 298 \times 10^{-3}}{8,314 \times 298} = 100 \text{ mol}$

Q5 : Pour un avancement ξ :

$$\left\{ \begin{aligned} p(\text{HClO}) &= \frac{n(\text{HClO}) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{(n_0 - 2\xi) \cdot R \cdot T}{V} \\ p(\text{Cl}_2\text{O}) &= \frac{n(\text{Cl}_2\text{O}) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{\xi \cdot R \cdot T}{V} \\ p(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{n(\text{H}_2\text{O}) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{\xi \cdot R \cdot T}{V} \end{aligned} \right.$$

Q6: $Q_r = \frac{a(\text{Cl}_2\text{O}) \times a(\text{H}_2\text{O})}{(a(\text{HClO}))^2} = \frac{\left(\frac{p(\text{Cl}_2\text{O})}{P^0}\right) \times \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{P^0}\right)}{\left(\frac{p(\text{HClO})}{P^0}\right)^2} \Rightarrow Q_r = \frac{\xi^2}{(n_0 - 2\xi)^2}$

Q7: A l'équilibre: $Q_{r,g} = K^0 \Rightarrow \frac{\xi_f^2}{(n_0 - 2\xi_f)^2} = K^0 \Rightarrow \xi_f = \frac{\sqrt{K^0} \cdot n_0}{1 + 2\sqrt{K^0}}$

Q8: $\xi = \xi_{\text{max}}$ si HClO entièrement consommé $\Rightarrow n_0 - 2\xi_{\text{max}} = 0 \Rightarrow \xi_{\text{max}} = \frac{n_0}{2}$
AN: $\xi_{\text{max}} = 50 \text{ mol}$

Q9: $\eta = \frac{\xi_f}{\xi_{\text{max}}} \quad \text{AN: } \eta = \frac{43,5}{50} = 0,87 (< 1 \text{ la réaction est bien limitée})$

III. Suivi de la décomposition de E133

Q10: On travaille au maximum d'absorbance: $\lambda_{\text{max}} = 630 \text{ nm}$
Cette longueur d'onde correspond à la couleur complémentaire de la couleur perçue.

Q11: Facteur de dilution: $f = \frac{c_{\text{mère}}}{c_{\text{fiole}}} = \frac{4,72 \times 10^{-6}}{2,36 \times 10^{-6}} = 2 \Rightarrow V_{\text{prélever}} = \frac{V_{\text{fiole}}}{f} = 10 \text{ mL}$

Protocole:

- Verser environ 20 mL de solution mère dans un bécher.
- Prélever 10 mL de cette solution à l'aide d'une pipette jaugée de 10 mL.
- Verser dans une fiole jaugée de 20 mL.
- Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- Homogénéiser cette solution après avoir bouché la fiole.

Q12: Loi de Beer-Lambert:
L'absorbance A de la solution est proportionnelle à la concentration c de la solution en espèce colorée.

$$A = \beta \cdot c \quad \text{avec } \beta \text{ une constante}$$

Pour vérifier que la loi de Beer-Lambert est vérifiée, on trace la courbe $A = f(c)$ à partir des mesures et l'on vérifie que ces points de mesure peuvent être modélisés par une droite passant par l'origine.

Q13: Réaliser le blanc: on mesure l'absorbance de la cuve remplie de solvant. Cette opération permet de n'obtenir que l'absorbance de l'espèce colorée.

Q14: La spectrophotométrie est utile ici car l'espèce étudiée est une espèce colorée (qui absorbe dans le visible) et c'est la seule espèce colorée qui intervient dans la réaction.

Q15:
$$\left\{ \begin{array}{l} c_0(\text{E133}) = \frac{c_1 \times V_1}{V_1 + V_2} \\ c_0(\text{CeO}^-) = \frac{c_2 \times V_2}{V_1 + V_2} \end{array} \right. \quad \text{AN: } c_0(\text{E133}) = 4,54 \times 10^{-6} \times \frac{24}{25} \approx 4,3 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$c_0(\text{CeO}^-) = 1 \times 10^{-2} \times \frac{1}{25} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\hookrightarrow c_0(\text{CeO}^-) \gg c_0(\text{E133})$$

\hookrightarrow Dégénérescence de l'ordre par rapport à CeO^- .

Q16: CeO^- est en large excès: sa concentration peut être considérée comme constante: $[\text{CeO}^-] = c_0(\text{CeO}^-)$

$$\hookrightarrow v = k \cdot [\text{E133}]^\alpha [\text{CeO}^-]^\beta \approx \underbrace{k \cdot c_0(\text{CeO}^-)^\beta}_{k_{\text{app}}} \cdot [\text{E133}]^\alpha = k_{\text{app}} \cdot [\text{E133}]^\alpha \quad \text{avec } \boxed{k_{\text{app}} = k \cdot c_0(\text{CeO}^-)^\beta}$$

Q17: Réaction d'ordre 1:

$$v = k_{app} \cdot [E133]^1 = - \frac{d[E133]}{dt}$$

$$\Leftrightarrow k_{app} \cdot dt = \frac{-d[E133]}{[E133]}$$

$$\Rightarrow \int_0^t k_{app} \cdot dt = - \int_0^t \frac{d[E133]}{[E133]}$$

$$\Rightarrow -k_{app} \cdot t = \ln \left(\frac{[E133]}{[E133]_0} \right)$$

or d'après la loi de Beer-Lambert: $A = \beta \cdot [E133]$ et donc $A_0 = \beta \cdot [E133]_0$

donc $\ln \left(\frac{A}{A_0} \right) = -k_{app} \cdot t$

Q18: Le graphique $\ln \left(\frac{A}{A_0} \right) = f(t)$ peut bien être modélisé par une droite passant par l'origine: l'ordre par rapport à E133 est 1.
Le coefficient directeur de la droite modélisée donne:

$$-k_{app} = -0,277 \text{ min}^{-1} \Rightarrow k_{app} = 0,277 \text{ min}^{-1}$$

Q19: Pour $t = t_{1/2}$, on a $[E133] = \frac{[E133]_0}{2}$

donc $-k_{app} \cdot t_{1/2} = \ln \left(\frac{1}{2} \right) \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{app}}$ AN $t_{1/2} \approx 2,5 \text{ min}$
(cohérent avec le graphique).

Q20: Pour $c_0(ce^{-t}) = \frac{c_2}{25} \Rightarrow k_{app} = k \cdot c_0(ce^{-t})^B = 0,277 \text{ min}^{-1}$

Pour $c'_0(ce^{-t}) = \frac{c_3}{25} = \frac{c_3/2}{25} \Rightarrow k_{app}' = k \cdot c'_0(ce^{-t})^B \approx \frac{k_{app}}{2} = 0,139 \text{ min}^{-1}$

En divisant ces 2 relations: $2 = 2^B \Rightarrow B = 1$

Q21: $k = \frac{k_{app}}{c_0(ce^{-t})^1}$ AN: $k = \frac{0,277}{4 \times 10^{-4}} = 7 \times 10^2 \text{ min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$

Q22: $k(T_1) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}$
 $k(T_2) = 2 \cdot k(T_1) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \Rightarrow \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = 2 = e^{E_a \left(-\frac{1}{RT_2} + \frac{1}{RT_1} \right)} \Rightarrow E_a = \frac{R \cdot \ln(2) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$

Q23: • présence d'un catalyseur
• concentration des réactifs.