Partie initiative

A-1- On trouve le pKa à l'aide de la frontière A/B : **C/D**

$[HClO]_{C/D} = [ClO^-]_{C/D}$ et $pH_{C/D} = pKa + \log([HClO]_{C/D}/[ClO^-]_{C/D}) = pKa$

⇒ pKa=7.5

No (Cl)		
+I	HClO : **(C)**	ClO^- : **(D)**
0	Cl_2 : **(B)**	
-I	Cl^- : **(A)**	pH

A-2- ClO^- et H_2O ont des domaines de stabilité disjoints ⇒ ClO^- n'est pas stable en milieu aqueux (ClO^- est réduit en Cl^-) :

$ClO^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$

$H_2O \rightarrow ½ O_2 + 2H^+ + 2e^-$

$ClO^- \rightarrow Cl^- + ½ O_2$

A-3- espèces prédominantes de la solution de javel : ClO^- et Cl^-

- **0 < pH < 3 :** Cl_2 est majoritaire et NON ClO^-, en effet il y a une dismutation visible sur la Fig 1 : **$ClO^- + Cl^- + 2H^+ \rightarrow Cl_2 + H_2O$**
- 3 < pH < 7.5 : HClO est majoritaire :
  - **3 < pH < 7 : $ClO^- + H^+ \rightarrow HClO$**
  - **7 < pH < 7.5 : $ClO^- + H_2O \rightarrow HClO + HO^-$**
- **7.5 < pH < 14 :** ClO^- stable : **pas de réaction**

A-4- D'après la loi d'Arrhénius : plus T augmente, plus k augmente, plus v augmente.

Donc la courbe 1 qui montre la décroissance de ClO^- est à 20°C.

courbe	1	2	3
T (°C)	20	30	40

A-5- Les ions hypochlorites d'un berlingot de javel se dégradent selon la réaction $ClO^- \rightarrow Cl^- + ½ O_2$

$\boldsymbol{v = -\frac{d[ClO^-]}{dt} = k[ClO^-]}$**, en supposant un ordre 1**

$v_0 = -\left.\frac{d[ClO^-]}{dt}\right|_{t=0} = -pente\ de\ T_0 = \frac{2.2-0}{0-250} = 0.0088$ mol.L^{-1}.j^{-1}

(Cela permet d'avoir une estimation de $k \approx \frac{1}{250} = 4.00 \times 10^{-3} j^{-1}$)

A-6- Graphiquement on trouve $t_{1/2}$ pour $[ClO^-]_{t1/2} = \frac{[ClO^-]_0}{2} \approx 1.1\ mol.L^{-1}$

Et comme $v_{t1/2} = k \times [ClO^-]_{t1/2} = k \times \frac{[ClO^-]_0}{2} = \boldsymbol{\frac{V_0}{2} = v_{t1/2}}$

La réaction va donc 2 fois moins vite à $t_{1/2}$ qu'à l'instant initial.

courbe	**1**	**2**	**3**
T (K)	**293**	**303**	**313**
$t_{1/2}$ (j)	**175**	**45**	**≈ 20**
$k = \frac{ln2}{t_{1/2}}$ (j^{-1})	4.0 10^{-3}	1.5 10^{-2}	3.5 10^{-2}

En effet, en intégrant cette équation différentielle on trouve :

$[ClO^-] = [ClO^-]_0 \times exp(-kt)$

Et $[ClO^-]_{t1/2} = \frac{[ClO^-]_0}{2} = [ClO^-]_0 \times exp(-kt_{1/2}) \Rightarrow \boldsymbol{t_{1/2} = \frac{ln2}{k}}$ soit $\boldsymbol{k = \frac{ln2}{t_{1/2}}}$

A-7- Loi d'Arrhénius : $k(T) = A \times exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \Rightarrow lnk(T) = \ln(A) + \frac{1}{T} \times \left(-\frac{Ea}{R}\right)$

On fait une régression linéaire ln k $= f\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{10\ 10^3}{T} + 29$, avec R^2=0.988

C'est potable, compte tenu de l'évaluation à la louche des $t_{1/2}$

Alors Ea≈$10.10^3 \times 8.31$ **≈ 83 kJ.mol^{-1} = Ea**

A-8- Il faut conserver la javel :

•A froid • En milieu basique • Pendant 1 temps raisonnablement court

B-1-a)

Soit A le réactif dont on veut déterminer la concentration : A est consommé par B selon la **réaction de titrage quantitative** : v_A A + v_B B = v_C C + v_D D.

- Si la réaction est **<u>rapide et si on peut facilement détecter le point d'équivalence</u>**, on réalise un **titrage direct. <u>A est le réactif titré</u>**, B le réactif titrant. A l'équivalence, on a introduit les réactifs en proportions stœchiométriques : $\frac{n_{A,0}}{\nu_A} = \frac{n_{B,eq}}{\nu_B}$.
- Sinon, on réalise un **titrage indirect cad en 2 étapes** selon l'un des deux types suivants :

○ un **excès de B** est introduit et **<u>la quantité de matière de C (ou D) est déterminée</u>** par une autre réaction quantitative, rapide et unique (la réaction de titrage) ; alors $\frac{n_{A,0}}{\nu_A} = \frac{n_{formé,C}}{\nu_C}$

○ ou **un excès <u>précisément</u> connu de B** est introduit et **<u>la quantité restante de B</u>** est déterminée par une autre réaction quantitative, rapide et unique (la réaction de titrage) : **titrage indirect en retour** ; alors $\frac{n_{A,0}}{\nu_A} = \frac{n_{B,0} - n_{B,restant}}{\nu_B}$

B-1-b)

💣💣💣 dosage à connaitre : I_2 par le thiosulfate !!!

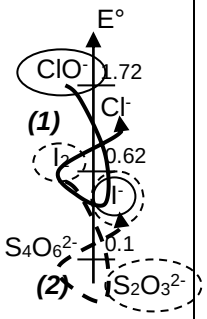
$I_2 + 2 S_2O_3^{2-} \rightarrow 2 I^- + S_4O_6^{2-}$

I_2(aq) est brun lorsqu'il est concentré et la solution se décolore au fur et à mesure de l'ajout du thiosulfate titrant. <u>Lorsqu'on atteint un jaune assez clair, l'équivalence n'est plus loin et c'est à ce moment qu'il faut ajouter 3 gouttes d'empois d'amidon</u> qui forme un complexe bleu nuit avec I_2. On poursuit le

dosage jusqu'à décoloration de la solution (passage de bleu nuit à incolore très visible pour l'œil).

On fait un dosage indirect :

- 1- On dilue d'un facteur connu la solution de javel : elle sera moins corrosive et utilisera moins de titrant pour être dosée.
- 2- On ajoute un excès grossier de I^- qui formera I_2, selon :



$ClO^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$

$2\,I^- \rightarrow I_2$

$2\,H_2O \rightarrow 2\,H^+ + 2\,HO^-$

$ClO^- + 2\,I^- + H_2O \rightarrow I_2 + Cl^- + 2\,HO^-$ ***(1)***

Rmq : ΔE° =1.1 > 0.24/n = 0.12 V ⇒ réaction quantitative

- 3- Ensuite on dose I_2 par le thiosulfate, avec ajout de l'empois d'amidon juste avant l'équivalence

$I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \rightarrow 2\,I^- + S_4O_6^{2-}$ ***(2)***

Rmq : ΔE° =0.52 > 0.24/n = 0.12 V ⇒ réaction quantitative

B-2- L'eau de javel est corrosive, toxique et irritante, il faut donc porter : 1 blouse, des lunettes de sécurité, des gants, des chaussures fermées. Il ne faut pas jeter les solutions dans le lavabo.

Partie Manipulation :

A-0-

Le titré : prélèvement TRES précis ⇒ pipette jaugée

I^- : approximativement (c'est un dosage indirect NON en retour ⇒ I^- doit être en excès c'est la seule contrainte) ⇒ éprouvette graduée

HCl : 30 gouttes ⇒ au compte gouttes mais on se moque de la précision

A-1-

A-2-

- ClO^- et I^- : domaines disjoints ⇒ réaction en milieu basique ⇒ ClO^- réduit en Cl^- et I^- oxydé en IO_3^- (contrairement à l'étude préliminaire)

$ClO^- + 2H^+ + 2\,e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$ (×3)

$I^- + 3\,H_2O \rightarrow IO_3^- + 6\,H^+ + 6\,e^-$ (×1)

$\mathbf{3\,ClO^- + I^- \rightarrow IO_3^- + 3\,Cl^-}$ ***(1')***

- Il reste des I^-, des IO_3^- et des Cl^- (mais pas de ClO^-, heureusement sinon on aurait risqué de former Cl_2 gaz toxique), on passe en milieu acide

I^- et IO_3^- domaines disjoints ⇒ médiamutation en I_2

$2\,I^- \rightarrow I_2 + 2\,e^-$ (×5/2)

$2\,IO_3^- + 12H^+ + 10\,e^- \rightarrow I_2 + 6\,H_2O$ (×1/2)

$\mathbf{5\,I^- + IO_3^- + 6\,H^+ \rightarrow 3\,I_2 + 3\,H_2O}$ **(1'')**

- On dose le I_2 formé par le thiosulfate (on peut ajouter la droite $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ à E_{front} = 0.10 V : alors I_2 $S_2O_3^{2-}$ domaines disjoints ⇒ réaction)

$\mathbf{I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \rightarrow 2\,I^- + S_4O_6^{2-}}$ ***(2)***

A-3- Veq = 8.2 mL

A-4- D'après (1') $\frac{n_{ClO-,0}}{3} = \frac{n_{IO3-,formé\ par\ (1')}}{1}$;

D'après (1'') $\frac{n_{IO3-,formé\ par\ (1')}}{1} = \frac{n_{I2,formé\ par\ (1'')}}{3}$

Enfin D'après (2) $\frac{n_{I2,formé\ par\ (1'')}}{1} = \frac{n_{S2O32-,eq}}{2}$

Au bilan : $n_{ClO-,0} = \frac{n_{S2O32-,eq}}{2} = [ClO^-]_0 V_0$

$[ClO^-]_{Javel} = f \times \frac{C_2 V_{eq}}{2V_0} = 15 \times \frac{0.050 \times 8.2}{2 \times 5.00} = \mathbf{0.615}$ **mol/L=[ClO⁻]javel**

$$\Delta[ClO^-]_{Javel} = [ClO^-]_{Javel}\sqrt{\left(\frac{\Delta(f)}{f}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Veq}{Veq}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2}$$

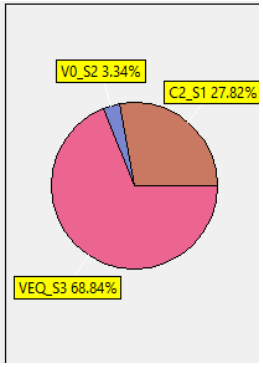
$\Delta V_0 = \frac{t}{\sqrt{3}} = \frac{0.015}{\sqrt{3}}$ =0.00866 mL ; la tolérance dépend de la classe des pipettes et le labo en a de classe A t=0.015mL et de classe B t=0.03mL

$\frac{\Delta C_2}{C_2}$=0.005 ; $\Delta(f) \approx 0$ (car matériel jaugé)

$$\Delta(V_{éq,colo}) = \sqrt{\Delta(V_{burette})^2 + \left(\frac{\frac{1}{2}graduation}{\sqrt{3}}\right)^2 + (V_{goutte})^2} = \sqrt{\left(\frac{0.05}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\frac{0.1}{2}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{1}{20}\right)^2}$$

$\Delta(V_{éq,colo})$= 0.645 mL

Alors $\Delta[ClO^-]_{Javel} = 0.615\sqrt{(0)^2 + (0.005)^2 + \left(\frac{0.0645}{8.2}\right)^2 + \left(\frac{0.00866}{5}\right)^2}$ =0.0058 mol/L



D'où $[ClO^-]_{Javel} = 0.615\ mol/L$

et $\Delta[ClO^-]_{Javel}$ =0.0058 mol/L avec un taux de confiance de 68%

et $\Delta[ClO^-]_{Javel}$ =0.012 mol/L avec un taux de confiance de 95 %

D'après l'équation : $Cl_2 + 2\,NaOH \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O$.

$n_{ClO-,produit} = n_{Cl2,réactif} = \frac{x}{M(Cl_2)}$ mol pour 100g cad 100 mL (d≈1) de solution.

Alors $[ClO^-] = \frac{n(ClO^-)}{V} = \frac{x}{M(Cl_2)} \times \frac{d \times \rho_{eau}}{m_{sol}}$

$\Rightarrow \boldsymbol{x} = [ClO^-]_{Javel} \times M(Cl_2) \times \frac{m_{sol}}{d \times \rho_{eau}} = 0.615 \times 70.9 \times \frac{100}{1 \times 1000}$ **=4.4%=x**

💣💣💣 ρ_{eau} = 1g/mL = 1kg/L = **1000g /L** = 1 T/m^3

On trouve alors un écart relatif : $\left|\frac{4.8-4.4}{4.8}\right| \times 100 = 8\ \%$

On peut aussi évaluer Δx, pour calculer ensuite le z-score

$$\Delta x = x\sqrt{\left(\frac{\Delta([ClO^-]_{Javel})}{[ClO^-]_{Javel}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta M(Cl_2)}{M(Cl_2)}\right)^2 + \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_{sol}}{m_{sol}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \rho_{eau}}{\rho_{eau}}\right)^2}$$

Les 2 facteurs les plus importants sont $\Delta([ClO^-]_{Javel})$ et Δd mais on a aucune info sur Δd…

On sait que Δx > $x\frac{\Delta([ClO^-]_{Javel})}{[ClO^-]_{Javel}}$= 0.041

Et Z-score = $\left|\frac{x_{théo}-x_{exp}}{\Delta x}\right|$ < 10 >> 2 ⇒ difficile de conclure sans plus d'info…

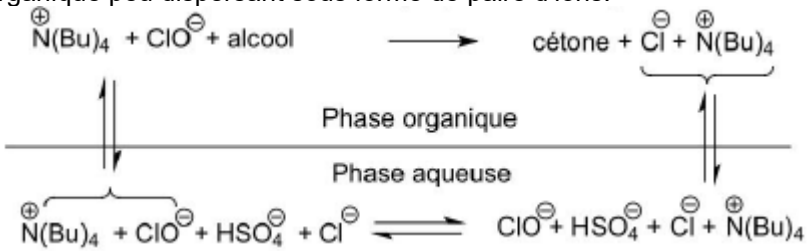
A-5- En milieu acide ClO^- et Cl^- ne peuvent cohexister !!! ClO^- se protone en HClO puis on assiste à la médiamutation de HClO et Cl^- selon le bilan :

$ClO^- + Cl^- + 2\ H^+ \rightarrow Cl_2 + H_2O$, or Cl_2 est un gaz toxique.

Il ne faut donc acidifier que lorsqu'il n'y a plus de ClO^-.

B-1- Un catalyseur de transfert de phase est un catalyseur servant à transférer une espèce chimique (ici ClO^-) d'une phase (ici aqueuse) à une autre (ici organique), afin d'accélérer une réaction chimique.

Il s'agit souvent d'un ammonium quaternaire : à la fois ionique donc soluble dans l'eau et ayant une longue chaine carbonée donc soluble dans un solvant organique peu dispersant sous forme de paire d'ions.



B-2- Bilan : Ph-CH_2-OH + ClO^- → Ph-COH + Cl^- + H_2O

Si on souhaite introduire ClO^- en proportion stœchiométrique, il faut :

$n_{alcool} = \frac{d\times\rho_{eau}\times V_0}{M_{ol}} = n_{ClO^-} = [ClO^-]_{Javel}\times(y \times 10^{-3})$

$\Rightarrow \boldsymbol{y = \frac{d_{ol}\times\rho_{eau}\times V_0}{M_{ol}\times[ClO^-]_{Javel}\times 10^{-3}} = \frac{1.045\times1\times1}{108\times0.615\times10^{-3}} = 15.7\ mL = y}$

💣💣💣 **ρ_{eau} = 1g/mL** = 1kg/L = 1000g /L = 1 T/m^3

On va privilégier les proportions stœchiométriques pour éviter l'oxydation de l'aldéhyde en acide carboxylique.

B-3- Analyser veut dire :

- Reproduire la CCM sur sa copie
- Calculer chaque Rf à l'aide des solutions commerciales
- Interpréter l'échantillon 40 min

B-4- Rf(**1**) < Rf(**2**)

En effet la silice qui est polaire protique retient mieux les molécules polaires protiques ⇒ **1** étant polaire protique sera mieux retenue donc aura un Rf plus faible que **2** (étant polaire **a**protique).

B-5- En augmentant la proticité de l'éluant, les 2 molécules peuvent être emportées de la même manière. Elles peuvent alors avoir un Rf identique.

B-6- Les composés étant aromatiques absorbent bien l'UV, la fluorescence de la plaque n'a plus lieu et on observe une tache sombre.

Si les composés n'étaient pas aromatiques, il faudrait oxyder la plaque chimiquement à l'aide d'un bain de MnO_4^- ou de cristaux de diiode.

B-7- oxydation ménagée d'un alcool primaire : réactif de Sarett : CrO_3 dans la pyridine.