Partie I initiative :

But : déterminer la concentration des ions hypochlorite dans l'eau de javel.

Partie A :

Document : *Eau de Javel*

L'eau de Javel est une solution liquide oxydante fréquemment utilisée comme désinfectant et comme décolorant. Étudiée à partir de 1775 par le chimiste Berthollet, dont la manufacture de produits chimiques a été construite dans le quartier de Javel à Paris, elle est composée d'hypochlorite de sodium pur (NaClO), en solution aqueuse avec du chlorure de sodium (NaCl), résiduel du procédé de fabrication.

L'eau de Javel est préparée par dismutation du dichlore en milieu basique selon :

$Cl_2 + 2\ NaOH \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O$.

Un berlingot d'eau de javel du commerce est vendu à « 4,8% de c.a. (m/m)».

Le chlore actif c.a. correspond à la masse de dichlore $Cl_2(g)$, nécessaire pour préparer 100 g de solution de javel.

Données :

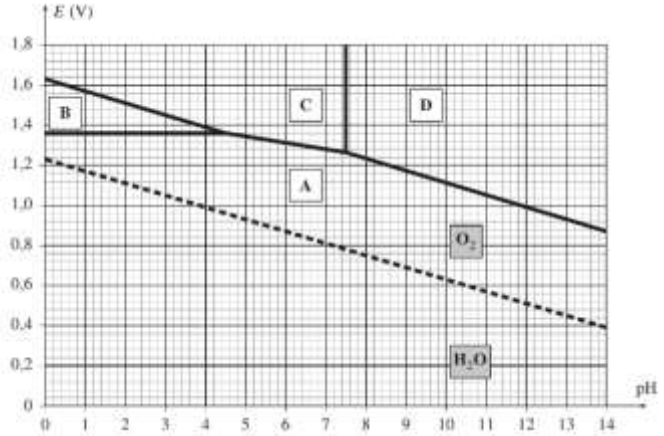


Fig 1 : Superposition des diagrammes potentiel-pH du chlore simplifié et de l'eau. La concentration des espèces dissoutes est de 1 mol.L^{-1}.

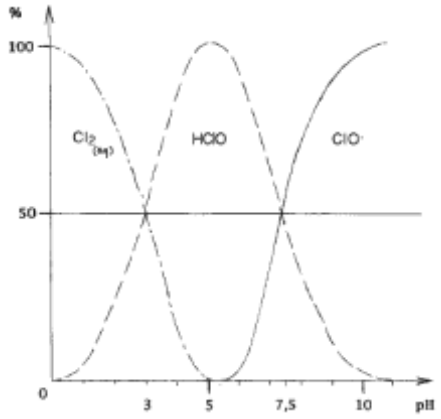


Fig 2 : Courbe concentrations des différentes formes hypochlorite, acide hypochloreux et dichlore en fonction du pH

A-1- Déterminer le pKa(HClO/ClO$^-$) à partir de la figure 1

Déterminer avec la figure 2, les espèces prédominante à pH= 0 ; pH= 5 et pH= 10.

A-2- L'eau de javel est-elle stable en milieu aqueux, justifier.

A-3- écrire les réactions possibles entre les espèces prédominantes de la solution de javel pour 3 gammes de pH :

- 0 < pH < 3
- 3 < pH < 7.5
- 7.5 < pH < 14

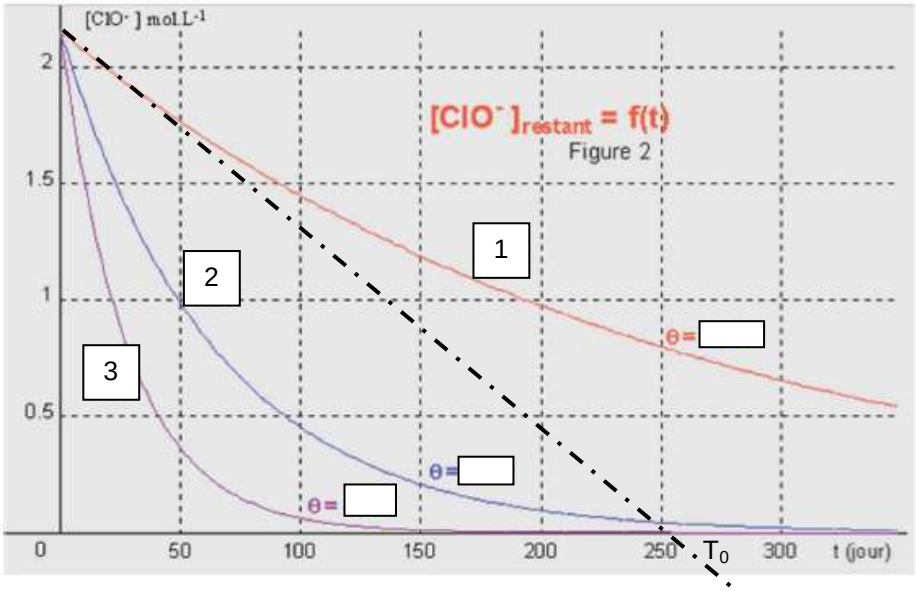


Fig 3 : Courbes donnant l'évolution en fonction du temps de la concentration en ions hypochlorite dans un berlingot d'eau de javel pour trois températures 20°C, 30°C et 40°C.

A-4- Associer les courbes 1, 2 et 3 aux températures 20°C, 30°C et 40°C.
A-5- Donner la loi de vitesse de dégradation des ions ClO^- dans le berlingot de javel en supposant un ordre 1 par rapport aux ions hypochlorite. Donner la vitesse initiale à l'aide de T_0 : la tangente à l'origine de la figure 3.
A-6- Déterminer les temps de demi-réaction $t_{1/2}$ selon les différentes températures. Comparer les vitesses à t=0 et $t_{1/2}$.
A-7- Evaluer l'énergie d'activation de cette transformation. ($R=8.31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$)
A-8- D'après les résultats précédents, comment bien conserver l'eau de javel ?

Partie B :
Vous avez à votre disposition :

- Une solution de KI à C_1 connue
- Une solution de Na_2SO_3 à C_2 connue
- Une solution de $Na_2S_4O_6$ à C_3 connue
- De l'eau de javel
- De l'eau distillée
- Eau distillée
- Toute verrerie classique.

B-1- a) Rappeler ce que sont : un dosage direct, un dosage indirect, un dosage en retour.
B-1-b) Quel type de dosage des ions hypochlorites de l'eau de javel proposez-vous ?
Ecrire la(les) réaction(s) de dosage et préciser les manipulations que vous allez mener.
B-2- Sur le flacon d'eau de javel, on trouve les pictogrammes suivants :

Quelles sont les précautions à prendre ?
Données : $E°(Cl_2(g)/Cl^-(aq))= 1,39$ V ; $E°(ClO^-(aq)/Cl^-(g))= 1,72$ V ; $E°(S_4O_6^{2-}(aq)/ S_2O_3^{2-}(aq)/)=0,1$ V ; $E°(I_2(aq)/I^-(aq))= 0,62$ V

Partie II Manipulation :

Partie A : dosage et détermination de la concentration en ions hypochlorite dans l'eau de javel

On introduit dans cet ordre, dans un erlenmeyer :

- V_0 = 5 mL d'eau de javel commerciale (berlingot c.a. 4.8%) diluée f=15 fois
- V_1 = 8 mL de la solution de iodure de potassium à environ 0,10 mol.L^{-1}
- V_2 = 30 gouttes de solution d'acide chlorhydrique concentré.

Attention, il faut introduire l'acide en dernier.
Maintenir l'agitation.
S'il y a un précipité rajouter de la solution d'iodure de potassium.

On dose ensuite le diiode formé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration c_2 = 5,0.10^{-2} mol.L^{-1}. Rajouter l'indicateur de fin de réaction au moment opportun.

A-0- Justifier le choix de la verrerie utilisée pour prélever chaque volume.
A-1- Noter vos observations lors de la préparation de la solution à doser.
A-2- Ecrire la réaction de formation de I_2, en déduire la réaction de dosage.
A-3- Déterminer Veq.
A-4- En déduire la concentration en ions hypochlorite de l'eau de javel et l'incertitude associée (on prendra $\frac{\Delta C_2}{C_2}$ = 0,5%). Vérifier le pourcentage en chlore actif (masse de dichlore nécessaire pour préparer 100 g de solution de Javel).
M(Cl_2) = 70,9 g.mol^{-1} ; densité eau de Javel ≈ 1.
A-5- Pourquoi faut-il ajouter l'acide à la fin ?

Données :

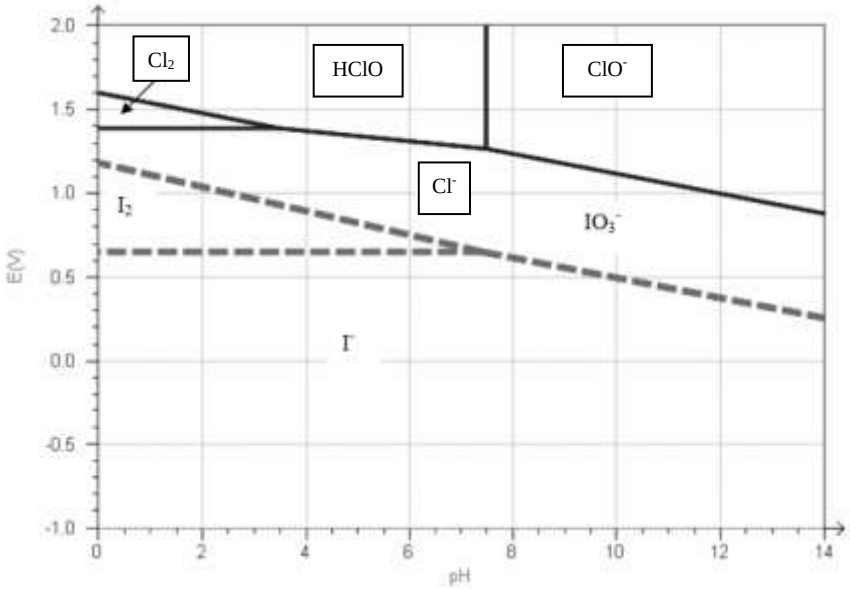
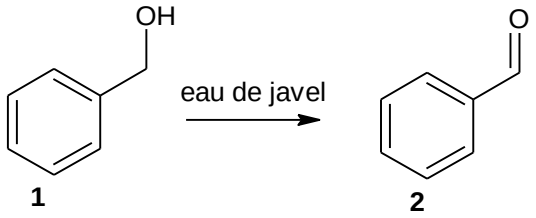


Fig 4 : Diagramme E-pH de l'iode superposé à celui du chlore pour une concentration de travail CT = 0,1 mol.L^{-1} - en trait plein : diagramme E-pH du chlore - en trait pointillé : diagramme E-pH de l'iode

Partie B : Suivi d'une réaction par CCM

On se propose de suivre la synthèse du benzaldéhyde **2** par oxydation de l'alcool benzylique **1** avec de l'eau de javel, qui est une réaction lente.



Le protocole est donné pour être analysé, seule la CCM finale est à réaliser.

Analyse du protocole :

- Placer dans cet ordre dans un erlenmeyer de 250mL :

- un barreau aimante
- environ 25 mL d'éthanoate d'éthyle
- V_0=1,0 mL d'alcool benzylique

- Adapter le réfrigérant à air à l'erlenmeyer et fixer l'erlenmeyer à la potence.
- Bien agiter afin d'obtenir une solution homogène.
- Ajouter environ 0,6 g de **bromure de tétrabutylammonium**.
- Adapter à nouveau le réfrigérant à air à l'erlenmeyer. Bien agiter afin d'obtenir une solution homogène.
- Enfin ajouter au contenu de l'erlenmeyer environ y mL d'eau de javel diluée et déclencher simultanément le chronomètre.
- Maintenir **une agitation vive** pendant toute la durée de la synthèse.
- Suivre la réaction par CCM : solvant et éluant : dichlorométhane (sous hotte).

B-1- Le bromure de tétrabutylammonium est un catalyseur de transfert de phase. Expliquer son rôle. Pourquoi faut-il maintenir une agitation vive ?
B-2- Compte tenu de la concentration en ions hypochlorite dans l'eau de javel déterminée en partie A. Quel volume x d'eau de javel proposeriez-vous ?
B-3- Faire une CCM avec un dépôt de **1** pur, **2** pur et du mélange réactionnel à 30 min. Analyser la CCM obtenue.
B-4- Comparer les rapports frontaux de **1** et **2**.
B-5- Comment modifier l'éluant pour qu'il y ait des Rf équivalents pour **1** et **2** ?
B-6- Pourquoi peut-on faire une révélation sous UV ? Si cela n'avait pas été possible comment auriez-vous procédé ?
B-7- proposer un autre réactif que l'eau de javel pour cette réaction.

	T_F (°C)	T_{eb} (°C)	Masse molaire $g.mol^{-1}$	d	Solubilité
Alcool benzylique	-15	205	108	1.045	Bonne dans les solvants organiques
Benzaldehyde	-26	179	106	1.046	Bonne dans les solvants organiques
Ethanoate d'éthyle	-83	77	88	0.92	Peu soluble dans l'eau ($83g.L^{-1}$)
bromure de tétrabutylammonium	104		322		Soluble dans l'eau
dichlorométhane	-97	40	85	1.33	Très peu soluble dans l'eau ($15g.L^{-1}$)

<u>Données relatives aux risques et à la sécurité :</u>

Alcool benzylique		Ethanoate d'éthyle	
Benzaldehyde		Eau de javel	
bromure de tétrabutylammonium		dichlorométhane	