CCINP 2020 PSI Diag E-pH et dosage de l'eau de Javel

Partie VI - Chlore et eau de Javel

Classification périodique des éléments

Q33. À quelle période et quelle colonne appartiennent les éléments $^{23}_{11}Na$ et $^{35,5}_{17}Cl$?
Préciser la configuration électronique du chlore dans son état fondamental.

Q34. À quelle famille ou groupe appartient le sodium ? Le chlore ? Citer deux autres éléments appartenant à la même famille que le chlore.

Solubilité du chlorure de sodium en solution aqueuse

On appelle solubilité d'une espèce la quantité maximale de cette espèce initialement solide qu'on peut dissoudre dans un litre d'eau. Cette quantité est maximale lorsqu'il reste à l'équilibre une partie du solide non dissoute. La solubilité est notée s et s'exprime usuellement en $mol \cdot L^{-1}$.

On se propose de déterminer expérimentalement la solubilité du chlorure de sodium en solution aqueuse à température ambiante.

Dans un bécher contenant 100 mL d'eau, on ajoute environ 60 g de chlorure de sodium. Bien qu'on agite suffisamment longtemps, il reste une partie du solide qui ne s'est pas dissout. On filtre et on récupère le filtrat qu'on dilue au millième. La mesure de la conductance de cette solution diluée donne $G = 780$ µS.

On a réalisé par ailleurs la courbe d'étalonnage $G = f(C)$ pour différentes solutions de chlorure de sodium (**figure 17**), avec C la concentration exprimée en $mmol \cdot L^{-1}$.

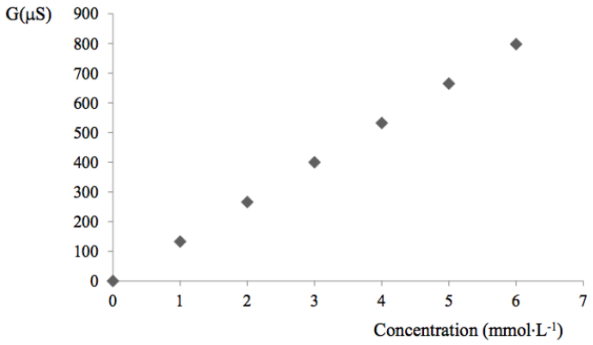

Figure 17 - Courbe d'étalonnage

Q35. De quoi dépend la conductivité électrique d'une solution ? Laquelle des deux cellules A ou B, photographiée (**figure 18**) est associée au conductimètre ? À quel type de mesure peut servir l'autre cellule ?

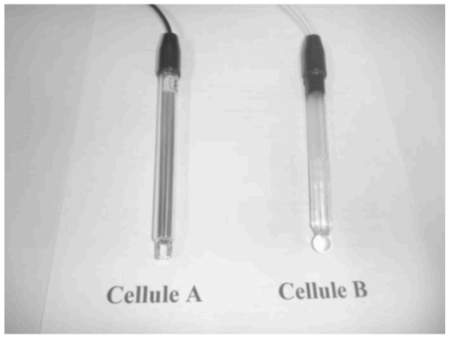

Figure 18 - Cellules

Q36. Déterminer la solubilité s du chlorure de sodium à température ambiante.

Diagramme potentiel –pH (E-pH) du chlore et de l'iode

Les espèces prises en compte dans les diagrammes E-pH du chlore et de l'iode (**figure 19**) sont respectivement HClO, Cl^-, ClO^-, Cl_{2aq} et $I_{2(aq)}$, IO_3^-, I^-.
Ces diagrammes sont construits pour une concentration totale en espèce dissoute de $0{,}1\ mol \cdot L^{-1}$.

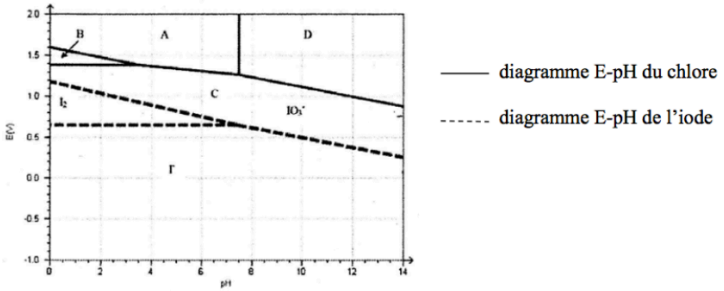

Figure 19 - Diagrammes E-pH du chlore et de l'iode

Q37. Préciser le nombre d'oxydation du chlore dans chacune des espèces considérées. Associer à chacun des domaines (A, B, C, D) une espèce chimique du chlore.

Dosage d'une eau de Javel

Une eau de Javel est une solution basique supposée équimolaire de Cl^- et de ClO^-. On désire vérifier, à l'aide d'un dosage, la concentration C_0 en ClO^- ou Cl^- d'un produit commercial.

Rappels

On rappelle que le diiode est soluble dans l'eau en présence d'une quantité suffisante d'iodure de potassium et prend alors une couleur jaune brunâtre. Il forme en présence d'empois d'amidon un complexe de couleur bleue.
Attention le dichlore gazeux est un produit dangereux.

Protocole

Étape 1 : on dilue d'un facteur 100 le produit commercial. On prélève ensuite un volume V_{init} de solution diluée.

Étape 2 : on ajoute de l'iodure de potassium (K^+, I^-) en excès.

Étape 3 : on acidifie la solution en ajoutant quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée. La solution prend alors une couleur jaune brunâtre.

Étape 4 : on ajoute une faible quantité d'empois d'amidon pour que le dosage ne soit pas perturbé. La solution est alors de couleur bleue intense.

Étape 5 : on dose alors la solution par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+$, $S_2O_3^{2-}$) de concentration connue C_1. On note $V_{éq}$ le volume de thiosulfate versé à l'équivalence, repéré par le changement de couleur.

Q38. Écrire l'équation bilan de la réaction chimique qui s'est produite lors de l'étape 2.
Pourquoi faut-il mettre de l'iodure de potassium en excès ?

Q39. Écrire l'équation bilan de la réaction chimique qui s'est produite lors de l'étape 3. Quel nom porte cette équation d'oxydo-réduction ?

Q40. Pourquoi ne fallait-il pas acidifier la solution avant l'ajout de l'iodure de potassium ?

Q41. Écrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu avec le thiosulfate de sodium.

Q42. Déterminer la concentration C_0 en fonction de V_{init}, $V_{éq}$ et C_1.

CCINP 2020 PSI – Diagramme E-pH et dosage Eau de Javel

Partie VI - Chlore et eau de Javel

Classification périodique des éléments

Q33 et 34.
Na est sur la troisième période, première colonne (alcalins comme K et Li)
Cl est sur la troisième période, avant-dernière colonne (halogènes comme F, I et Br).

Q35. G dépend de la température, de la concentration des ions et de leurs mobilités.
La cellule A va servir pour la conductimétrie. L'autre cellule est une électrode de verre, utilisée en ph-métrie.

Q36. Par lecture graphique, nous lisons une concentration de 6mmol/L pour une conductivité de 780µS. En tenant compte du facteur de dilution, la concentration de la solution initiale est donc de 6mol/L.

Diagramme potentiel –pH (E-pH) du chlore et de l'iode

Les espèces prises en compte dans les diagrammes E-pH du chlore et de l'iode (**figure 19**) sont respectivement $HClO$, Cl^-, ClO^-, Cl_{2aq} et I_{2aq}, IO_3^-, I^- .
Ces diagrammes sont construits pour une concentration totale en espèce dissoute de 0,1 mol.L^{-1}.

Q37. $HClO\ (no = +I)$, $Cl^-(no = -I)$, $ClO^-(no = +I)$, $Cl_{2aq}(no = 0)$
Donc Cl^- est en bas (C), Cl_{2aq} est juste au-dessus (B)
$HClO\ (acide)$ *donc A et* $ClO^-(base\ donc\ D)$ sont au-dessus.

Q38. On a réaction entre les deux couples $(IO_3^-, \boldsymbol{I^-})$ et $(\boldsymbol{ClO^-}, Cl^-)$, $\boldsymbol{I^-}$ et $\boldsymbol{ClO^-}$ réagissant entre car ils ont des domaines disjoints . L'ion iodure est en excès car on veut doser l'ion hypochlorite de l'eau de Javel.

$$3\{\boldsymbol{ClO^-} + 2H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O\ \}$$
$$\boldsymbol{I^-} + 3H_2O = IO_3^- + 6H^+ + 6e^-$$

Dont le bilan est :

$$3ClO^- + I^- = IO_3^- + 3Cl^-$$

Réaction totale dans le sens direct.

Q39. Réaction entre les couples : (IO_3^-, I_2) et (I_2, I^-)
L'ion iodate et l'ion iodure réagissent pour former du diiode, réaction opposée à la dismutation, appelée médiamutation.
On écrit les deux demi-couples et on obtient :

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$$

Réaction totale dans le sens direct.

Q40. Si on avait acidifié avant l'ajoût des ions iodure, on aurait formation de dichlore peu soluble qui se serait échappé sous forme gazeuse.

Q41. Bizarrement le couple du thiosulfate de sodium n'est pas fourni. Etonnant pour des PSI. Beaucoup d'étudiants ont dû s'arrêter ici.

$$I_2 + 2e^- = 2\,I^-$$
$$2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2e^-$$

BILAN :

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

Réaction totale dans le sens direct.

Q42. Il faut maintenant faire le bilan de matière.
Au départ, $\frac{C_0V_{init}}{100}$ mol de ClO^- qui deviennent $\frac{C_0V_{init}}{300}$ mol de IO_3^-, qui deviennent finalement :
$n_o = \frac{C_0V_{init}}{100}$ mol de I_2.
Le bilan de matière à l'équivalence pour le dosage final est : $2n_o = C_1V_{éq}$
On obtient finalement :

$$C_o = 50\,\frac{C_1V_{éq}}{V_{init}}$$