

Problème l'eau de Javel

Première partie : Généralités

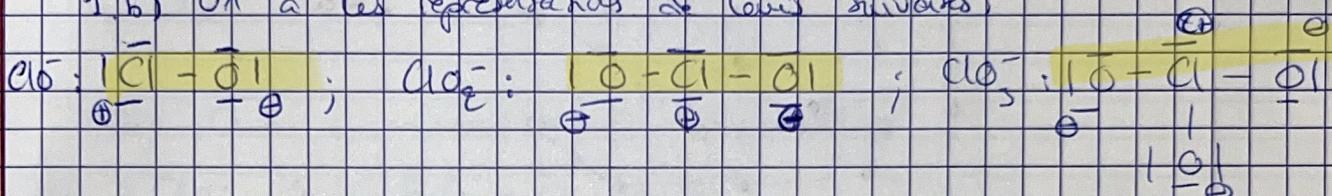
1) Autour des éléments chlore et oxygène

1.a) les configurations électroniques des Cl et O sont respectivement :

Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ donc Cl possède 7 électrons de valence et

O: $1s^2 2s^2 2p^4$ donc O possède 6 électrons de valence.

1.b) On a les représentations de Lewis suivantes,



1.c) Espèce

	Cl^-	Cl_2	HClO	ClO^-	ClO_2^-	ClO_4^-
Nombre d'oxydation	-I	0	+I	+II	+III	+IV

2) Décomposition de l'acide hypochlorite HClO en phase gazeuse

$$2.a) \Delta_f S^\circ (\text{deg K}) = S^\circ (\text{Cl}_2\text{O}) + S^\circ (\text{H}_2\text{O}) - 2S^\circ (\text{HClO}) = -18,4 \text{ J K}^{-1}$$

$$\text{de plus } \Delta_f G^\circ = -RT \ln(K_f^\circ) = -5,96 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

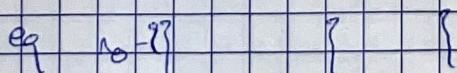
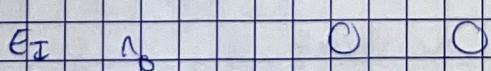
Le signe de $\Delta_f G^\circ$ n'était pas prévisible car $\Delta_f H^\circ = 0$.

$$2.b) \Delta_f H^\circ = \Delta_f G^\circ + T\Delta_f S^\circ = -11,4 \text{ kJ mol}^{-1} < 0 \quad (\text{la réaction est donc exothermique et } \Delta_f H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{HClO}))$$

$$\text{donc } \Delta_f H^\circ(\text{HClO}) = -74,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$2.c) \text{à l'instant initial } Q_f = 0 \text{ donc } \Delta_f G_f = \Delta_f G_f^\circ + RT \ln(K_f) \rightarrow -\infty$$

On a une évolution dans le sens direct.



$$\text{done: } \frac{?^2}{(10^{-13})^2} = k_f^\circ$$

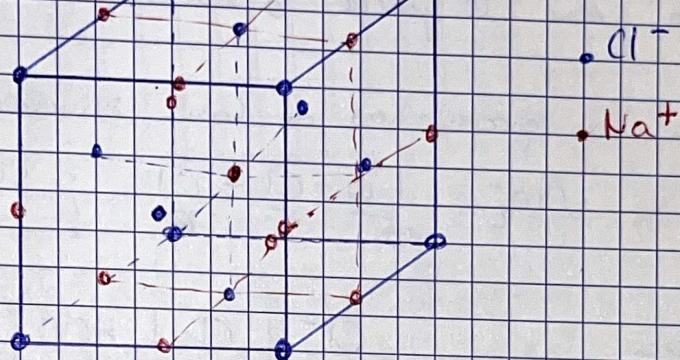
$$\text{dans } \beta = \frac{1 + K_1}{1 + 2K_1} \quad \text{dans } \frac{F}{f_0} = 0,43$$

dans as 43% de Cl et H₂O et 16% de HClO

2.e) Argon = 0 que la modification de la pression totale ne modifie pas l'équilibre.

3) Structure cristallographique du chlorure de sodium NaCl

3.a)



3.b) La coordination est le nombre de voisins de même espèce les plus proches.
La coordination de Cl- est 6 idem pour Na⁺

$$3.c) \rho_{\text{NaCl}} = \frac{m}{V} \quad \text{or} \quad m = M_{\text{NaCl}} + m_{\text{Na}^+} = \left(\frac{N_{\text{Cl}}}{N_{\text{NaCl}}} + \frac{N_{\text{Na}^+}}{N_{\text{NaCl}}} \right) M_{\text{Na}}$$

$$\text{or ici } N_{\text{Cl}^-} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \quad \text{et} \quad N_{\text{Na}^+} = 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$$

$$\text{dans } \rho_{\text{NaCl}}$$

$$3.c) \rho_{\text{NaCl}} = \frac{m}{V} = \frac{m}{a^3} \quad \text{or} \quad m = m_{\text{NaCl}} + m_{\text{Na}^+} = N_{\text{Cl}^-} R_{\text{Cl}^-} + N_{\text{Na}^+} R_{\text{Na}^+}$$

$$\text{dans comme ici } N_{\text{Cl}^-} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \quad \text{et} \quad N_{\text{Na}^+} = 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$$

$$\text{alors } \rho_{\text{NaCl}} = \frac{4 (R_{\text{Cl}^-} + R_{\text{Na}^+})}{a^3} \quad \text{c'est à dire que } a = \sqrt[3]{\frac{4 (R_{\text{Cl}^-} + R_{\text{Na}^+})}{\rho_{\text{NaCl}}}}$$

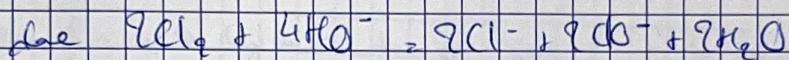
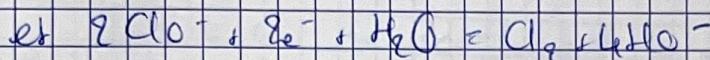
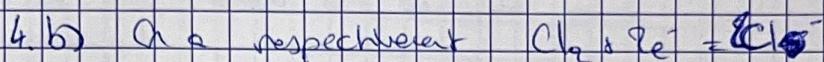
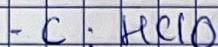
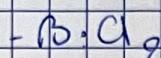
$$a = 564 \text{ pm} \quad \text{On se place sur une droite : } 8R_{\text{Na}^+} + 2R_{\text{Cl}^-} = 579 \text{ pm}$$

dans il y a tangence des ions sur l'arête.

Deuxième partie : Quelques propriétés chimiques des ions hypochlorites dans l'eau de Javel

4) Fabrication de l'eau de Javel

4.a) On obtient les équations :



$$4.c) [\text{ClO}^-] = \frac{n\text{ClO}^-}{V} = \frac{n\text{Cl}_2}{V} = \frac{\text{Mole}}{\text{Mole}} \times \frac{\text{Poids}}{\text{molaire}} = \frac{\text{Mole}}{\text{molaire}} \times \frac{\text{Poids}}{\text{Mole}}$$

$$= \frac{\text{Poids}}{\text{Mole}} \times \frac{\text{(Poids du sel)}}{\text{Mole}}$$

$$\text{par exemple à } 8,6\% : [\text{ClO}^-] = 938 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{et par exemple à } 7,6\% : [\text{ClO}^-] = 955 \text{ mol L}^{-1}$$

$$4.d) \Delta H_2^\circ < 0 \text{ donc d'après Van't Hoff } \frac{dK^\circ}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

donc K° augmente avec la température T ,

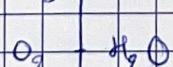
et le réaction aid exothermique il faut donc refroidir.



On nous dit qu'en absence de catalyseur la décomposition



en ion chlore est le plus rapide on obtient donc



avec catalyseur ; on a les couples ClO^-/Cl^- et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

$$\text{ainsi } 2\text{ClO}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{Cl}^-$$

sans catalyseur : on a les couples ClO^-/Cl^- et $\text{ClO}_3^-/\text{ClO}^-$

$$3\text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{Cl}^-$$

5) Utiliser spectrométrie de la réacti

5.a) On définit A l'absorbance par $A = \lg \frac{I_0}{I}$

5.b) L'absorbance est mesuré à 630 nm, le couleur de Cr^{2+}
est la couleur complémentaire de cette longueur d'onde.

5.c) A l'aide d'une pipette jauge de 10 ml diluer le solution de
boue dilué de 10 ml dans une fiole jauge de 25 ml. Compléter
jusqu'au niveau de 25 ml avec de l'eau distillée, agiter.

5.d) La loi de Beer-Lambert donne $A = \epsilon c$

où ϵ est la longueur de la cuve, c la concentration de la solution et
 λ le coefficient d'extinction molaire, en effectuant la relation $A = f(c)$ on obtient
une droite dans ce cas.

5.e) Le bleu permet de régler l'absorbance de la cuve et l'eau distillée.

5.f) C'est une bonne technique car elle permet d'obtenir l'absorbance
en fonction du temps et de ne pas déranger la solution.

6) Etude cinétique

6.a) $[ClO^-]_t \gg [Cl^-]$ ClO^- est en grande excès auquel donc
correspond que $[ClO^-]_t \ll [Cl^-]$, on est en situation de désécavance d'ordre

6.b) $\alpha = k([ClO^-]^B t^{1/3})^\alpha = k_{app} [E_{133}]^\alpha$ avec
 $k_{app} = k ([ClO^-])^B$ constant d'après ce qui a déjà été dit.

7) Etude expérimentale

7.a) si $\alpha = 1$ alors $d[E_{133}] = k_{app} [E_{133}]$
donc $d[E_{133}] = k_{app} dt$ puis $\ln \left(\frac{[E_{133}]_f}{[E_{133}]_0} \right) = k_{app} t$

or $[E_{133}] = \frac{A}{\epsilon l}$ donc $\ln \left(\frac{A_f}{A_0} \right) = k_{app} t$

7.b) On fait une régression linéaire $\frac{A(t)}{A_0} = f(t)$ on obtient

$$k_{app} = 0,82 \text{ min}^{-1}$$

8.a) On a toujours $[ClO^-]_i \gg [E_{133}]_i$ car

$$[ClO^-]_i = c_2 \frac{V_2}{V_1 + V_2} = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ et } [E_{133}]_i = c_1 \frac{V_1}{V_1 + V_2} = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

On est des deux réactifs en excès dans la réaction d'oxydation.

On trouve ainsi $k_{app2} = 0,144 \text{ min}^{-1} = \frac{1}{2} k_{app}$

$$\text{donc } k \left(\frac{[ClO^-]_i}{2} \right)^{\beta} = \frac{1}{2} k [ClO^-]_i \text{ donc } \beta = 1$$

8.b) $k = \frac{k_{app}}{[ClO^-]_i} = 569 \text{ min}^{-1} \text{ mol}$