

## DS N°9 du 28 mai 2019

## CHIMIE

- Les questions doivent être clairement séparées.
- Toute réponse doit être introduite par le numéro de la question et un titre, elle doit justifiée.
- La rédaction doit être claire et concise.
- Les résultats doivent être encadrés.
- Les différents exercices sont à démarrer sur une nouvelle page.
- Vérifiez l'homogénéité des résultats.

**Le chlore****Préliminaires**

**Q1.** Citer les éléments appartenant à la famille des halogènes, et situer ces éléments dans la classification périodique.

**Q2.** Donner la configuration électronique à l'état fondamental du chlore.

**Q3.** Donner la définition de l'énergie de première ionisation EI d'un atome X.

On donne les valeurs suivantes en eV : 17,4 ; 13,0 ; 11,8 ; 10,5 attribuer à chaque atome d'halogène l'énergie de première ionisation qui lui correspond.

**Q4.** Donner le schéma de Lewis de l'ion  $\text{ClO}^-$ .

Données :

➤ Numéros atomiques :  $Z(\text{O}) = 8$  ;  $Z(\text{F}) = 9$  ;  $Z(\text{Br}) = 35$  ;  $Z(\text{Cl}) = 17$  ;  $Z(\text{I}) = 53$

L'eau de Javel est une solution liquide oxydante fréquemment utilisée comme désinfectant et comme décolorant. Mais son utilisation pose des problèmes de pollution. L'eau de Javel contient du chlore qui, libéré tout au long de la production, de l'utilisation puis de son rejet avec les eaux domestiques, peut être très préjudiciable à l'environnement. Une fois dans l'air, le chlore peut réagir avec d'autres molécules organiques et se convertir en organochlorés, particulièrement toxiques et persistants dans notre environnement. Nous verrons dans ce sujet quelles alternatives ont été trouvées.

Toutes les parties sont indépendantes.

**1. Préparation de l'eau de Javel :**

On donne en annexe 1 le diagramme E-pH du chlore pour une concentration de tracé égale à  $C_0$ . Les seules espèces à considérer sont  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{Cl}_2$  et  $\text{Cl}^-$  en solution aqueuse.

Données

$C_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

à 298 K et à pH = 0 :  $E^\circ_1(\text{Cl}_{2(\text{aq})} / \text{Cl}^-_{(\text{aq})}) = 1,4 \text{ V}$  ;  $E^\circ_2(\text{HClO}_{(\text{aq})} / \text{Cl}_{2(\text{aq})}) = 1,6 \text{ V}$ .  $\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$

**Q5.** Indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces du chlore.

**Q6.** On considère une solution de dichlore. Que se passe-t-il si on augmente le pH jusqu'à une valeur comprise entre  $\text{pH}_A$  et  $\text{pH}_B$  ? Ecrire une équation pour la réaction correspondante.

**Q7.** Donner la pente de la droite (AB).

**Q8.** Déterminer le  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{HClO}_{(\text{aq})} / \text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ .

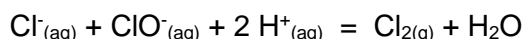
**Q9.** Déterminer le potentiel standard  $E^\circ_3$  du couple  $\text{HClO}_{(\text{aq})} / \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ .

L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium  $\text{NaClO}$  et de chlorure de sodium ; elle est préparée par la réaction directe entre le dichlore et l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ).

**Q10.** Ecrire une équation de réaction de formation de l'eau de Javel.

**2. Dosage indirect de l'eau de Javel :**

L'eau de Javel est caractérisée par son degré chlorométrique D : c'est le volume, exprimé en litre et mesuré à 0 °C sous  $1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  de dichlore que donne l'acidification complète d'un litre d'eau de Javel suivant l'équation :



On souhaite dans cette partie vérifier le degré chlorométrique donné sur l'étiquette d'un berlingot d'eau de Javel présenté en annexe 2.

On part de la solution commerciale que l'on dilue dix fois. Soit  $S_0$  la solution obtenue.

### Principe du dosage :

Lors du dosage indirect, on ajoute un excès d'ions iodure à un volume connu d'eau de Javel. Le diiode obtenu par réaction entre les ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$  et iodure  $\text{I}^-$ , est ensuite dosé par des ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  de concentration connue. La concentration d'ions hypochlorite s'en déduit.

Données :  $E^\circ(\text{Cl}_{2(g)} / \text{Cl}^-_{(aq)}) = 1,4 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{ClO}^-_{(aq)} / \text{Cl}_{2(g)}) = 2,0 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(aq)} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}) = 0,1 \text{ V}$  ;  
 $E^\circ(\text{I}_{2(aq)} / \text{I}^-_{(aq)}) = 0,5 \text{ V}$   
 $R = 8,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

### Protocole expérimental du dosage :

Pour effectuer ce dosage, on introduit dans cet ordre, dans un erlenmeyer  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$  de solution  $S_0$ ,  $V_1 = 20 \text{ mL}$  de la solution de iode de potassium de concentration  $c_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $2 \text{ mL}$  de solution d'acide chlorhydrique à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$ . On dose ensuite le diiode formé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  de concentration  $c_2 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ , en ajoutant 3 à 4 gouttes d'empois d'amidon. On obtient un volume équivalent  $V_E = 20 \text{ mL}$ .

**Q11.** Ecrire les deux demi-équations d'oxydoréduction des couples  $\text{ClO}^-_{(aq)} / \text{Cl}^-_{(aq)}$  et  $\text{I}_{2(aq)} / \text{I}^-_{(aq)}$ .

**Q12.** En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction ayant lieu dans le bécher avant le dosage. Justifier le fait que cette réaction est quasi-totale.

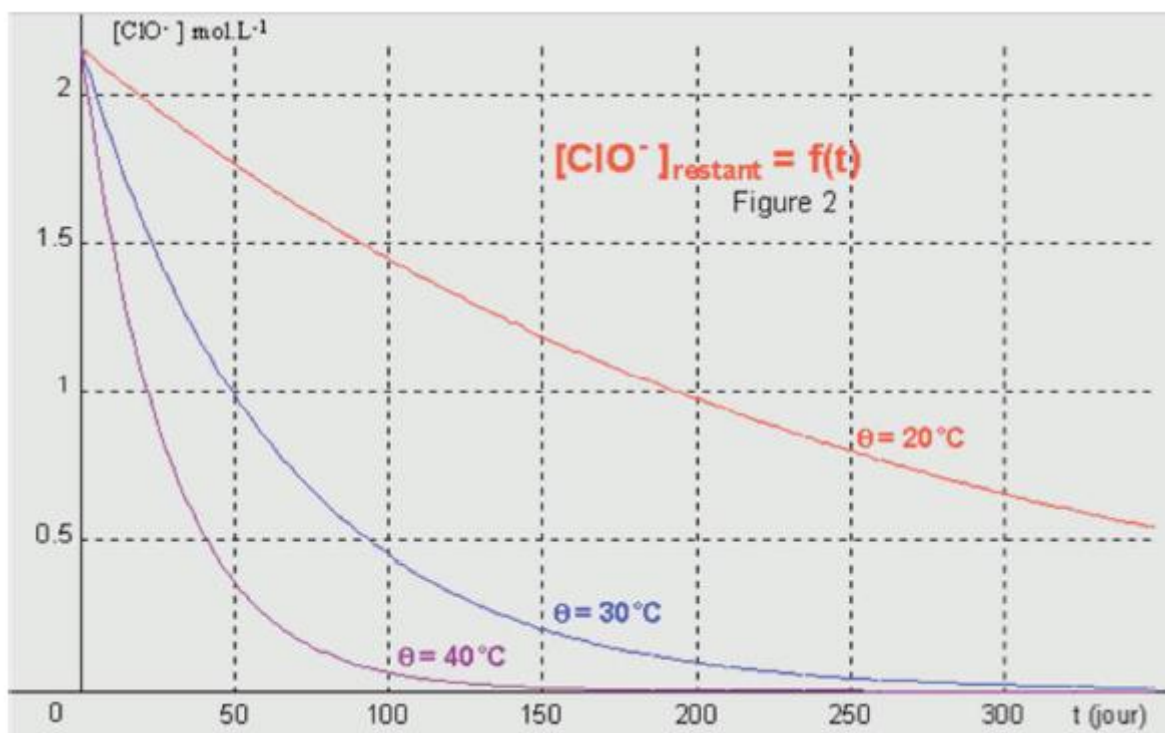
**Q13.** En déduire une relation entre la quantité de matière de diiode présent dans l'erlenmeyer et les quantités de matière des réactifs. On rappelle que les ions iodure ont été introduits en excès.

**Q14.** Ecrire la réaction de dosage du diiode par les ions thiosulfate.

**Q15.** Calculer la quantité de matière de diiode présent dans les  $10 \text{ mL}$  de la solution  $S_0$  puis celle des ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$ .

**Q16.** En déduire la concentration d'ions hypochlorite présents dans la solution commerciale puis le degré chlorométrique de la solution d'eau de Javel. Comparer le résultat obtenu à la valeur donnée sur l'étiquette (annexe 2).

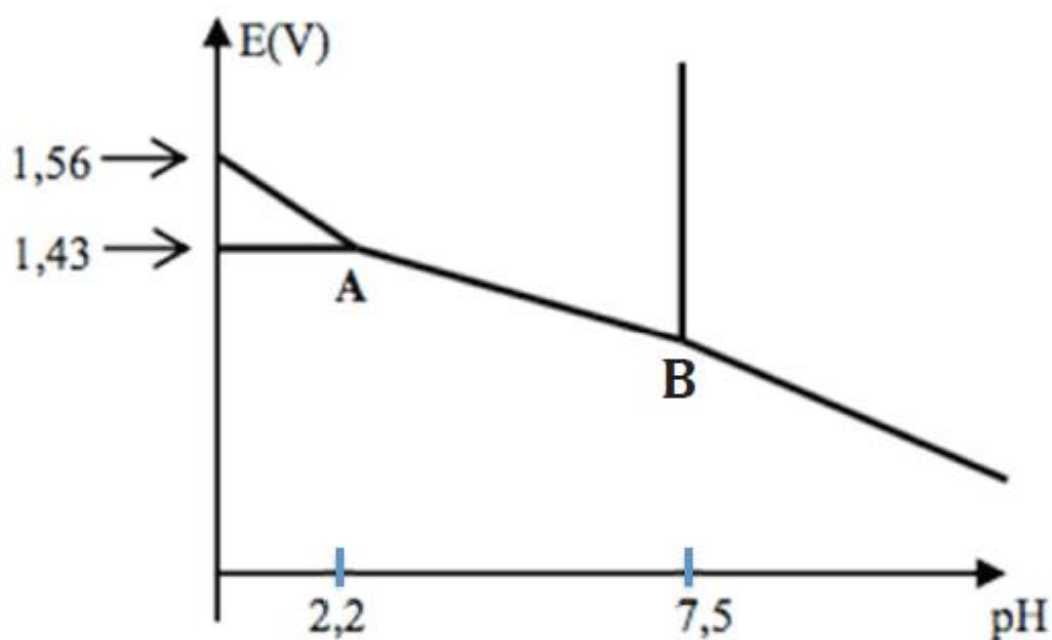
**Q17.** La figure ci-dessous représente les courbes donnant l'évolution en fonction du temps de la concentration en ions hypochlorite pour trois températures  $20^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$  et  $40^\circ\text{C}$ . Justifier à l'aide de ces graphes la recommandation faite par le fabricant (annexe 2).



**Q18.** Quel est le nom de la loi montrant que la température est un facteur cinétique. Donner son expression et définir les différents termes.

**Q19.** A votre avis, la conservation d'une solution d'eau de Javel diluée est-elle meilleure que celle d'une solution commerciale ? Justifier votre réponse.

## ANNEXE 1 :



## ANNEXE 2 : extrait d'une étiquette d'eau de Javel.

9,6 % de chlore actif au conditionnement. Soit 36° Chl.

Emploi : pour un litre d'eau de Javel, prête à l'emploi, mélanger le contenu de cette dose avec de l'eau dans une bouteille de un litre. Lors de la dilution, ne pas utiliser de flacon ayant contenu des produits alimentaires. A diluer dans les trois mois qui suivent la date de fabrication (dans les deux mois et demi dans les périodes chaudes). A conserver au frais et à l'abri de la lumière et du soleil.