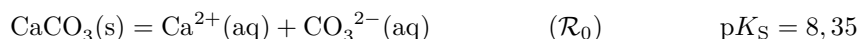


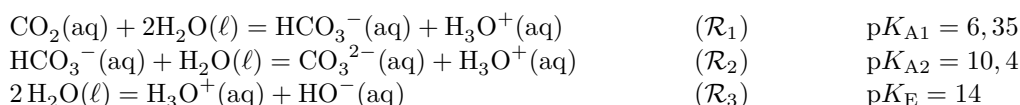
## DM n°11: Chimie

*À faire pour le jeudi 20 mai 2021***I Dissolution du carbonate de calcium dans l'eau** (*D'après E3A MP 2014*)

Considérons l'équilibre de dissolution du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  dans un volume  $V$  d'eau, à la température  $T$  et sous la pression  $P^0 = 1 \text{ bar}$  :



Considérons également les équilibres suivants :



Le dioxyde de carbone, à saturation, a une concentration maximale dans l'eau qui s'élève à  $34,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Les concentrations étant faibles, les activités des ions en solution sont assimilées à leurs concentrations molaires.

La solubilité  $s$  de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  représente la quantité maximale de ce solide pouvant se dissoudre dans un volume  $V$  unitaire et à la température  $T$  ; elle s'écrit :

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

On rappelle la relation  $pK_i = -\log K_i$ . On note  $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  la concentration standard.

1. Nommer les constantes  $K_S$ ,  $K_{A1}$ ,  $K_{A2}$  et  $K_E$ . Les exprimer en fonction des différentes concentrations et de  $c^0$ .
2. Montrer que la solubilité  $s$  de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  vérifie la relation suivante :

$$s^2 = [\text{Ca}^{2+}]^2 = A \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{B} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} + 1 \right)$$

où  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont des coefficients qu'on exprimera en fonction de  $K_{A1}$ ,  $K_{A2}$ ,  $K_S$  et  $c^0$ .

3. À quelle condition une espèce est-elle majoritaire devant une autre en solution aqueuse ? À quelle condition une espèce prédomine-t-elle devant une autre ?
4. Tracer le diagramme de prédominance des espèces  $\text{CO}_2(\text{aq})$ ,  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$  et  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$  à  $298 \text{ K}$  en fonction du pH de la solution.
5. On note  $s_3$  la solubilité du carbonate de calcium dans le domaine de prédominance des ions carbonate  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ . Déterminer dans ce domaine la loi de variation de  $ps_3 = -\log\left(\frac{s_3}{c^0}\right)$  en fonction du pH. On effectuera les simplifications utiles si nécessaire.
6. On note  $s_2$  la solubilité du carbonate de calcium dans le domaine de prédominance des ions hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$  et  $s_1$  dans le domaine de prédominance du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2(\text{aq})$ . Compléter l'étude de la question précédente en exprimant de la même manière  $ps_2 = -\log\left(\frac{s_2}{c^0}\right)$  et  $ps_1 = -\log\left(\frac{s_1}{c^0}\right)$  en fonction du pH.
7. Montrer que la solubilité de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  possède une valeur limite supérieure  $s_{\text{lim}}$  à cause de la saturation dans l'eau de  $\text{CO}_2$ . Calculer  $ps_{\text{lim}}$ , valeur limite correspondante de  $ps$  et en déduire la valeur du pH de la solution lorsque cette solubilité limite est atteinte.
8. Représenter sur le document réponse à la fin de l'énoncé chacune des fonctions  $ps_3$ ,  $ps_2$  et  $ps_1$  en fonction du pH, puis tracer l'allure de  $ps$  de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  à  $298 \text{ K}$ . **Ne pas oublier de joindre le document réponse à la copie !**
9. À l'aide de ce tracé, préciser pour quel domaine de pH la solubilité du carbonate de calcium est la meilleure.
10. Proposer le domaine optimal de pH pour une eau domestique, sachant qu'elle ne doit pas être trop agressive (trop riche en  $\text{CO}_2$ ), ni favoriser la précipitation de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ .

11. Envisager deux techniques pour décarbonater une eau domestique, lors de son traitement préalable à la distribution.

Une eau trop incrustante est le siège de précipitation du carbonate de calcium, avec comme inconvénients des dépôts dans les réseaux de distribution, chaudières ou machines à laver, entraînant des pertes énergétiques. Il y a donc lieu de contrôler sa teneur en  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ .

Le TA détermine la teneur en carbonate d'une eau ; il correspond au volume d'acide (exprimé en mL) de concentration  $20,0 \text{ mmol.L}^{-1}$  en ion  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ , nécessaire pour doser 100 mL d'eau en présence d'un indicateur coloré et ce titre s'exprime en degré français : °F.

On envisage de doser une prise d'essai de 50,0 mL d'eau (à  $\text{pH} = 8,3$ ) par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $20,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ , en présence de phénolphthaléine. On note  $V_{\text{eq}}$  le volume versé à l'équivalence. On obtient  $V_{\text{eq}} = 17,5 \text{ mL}$ .

12. Écrire l'équation de réaction du dosage. Calculer sa constante d'équilibre et conclure.

13. Déterminer en °F le TA de cette eau.

### DOCUMENT RÉPONSE - À REMETTRE AVEC LA COPIE

NOM :

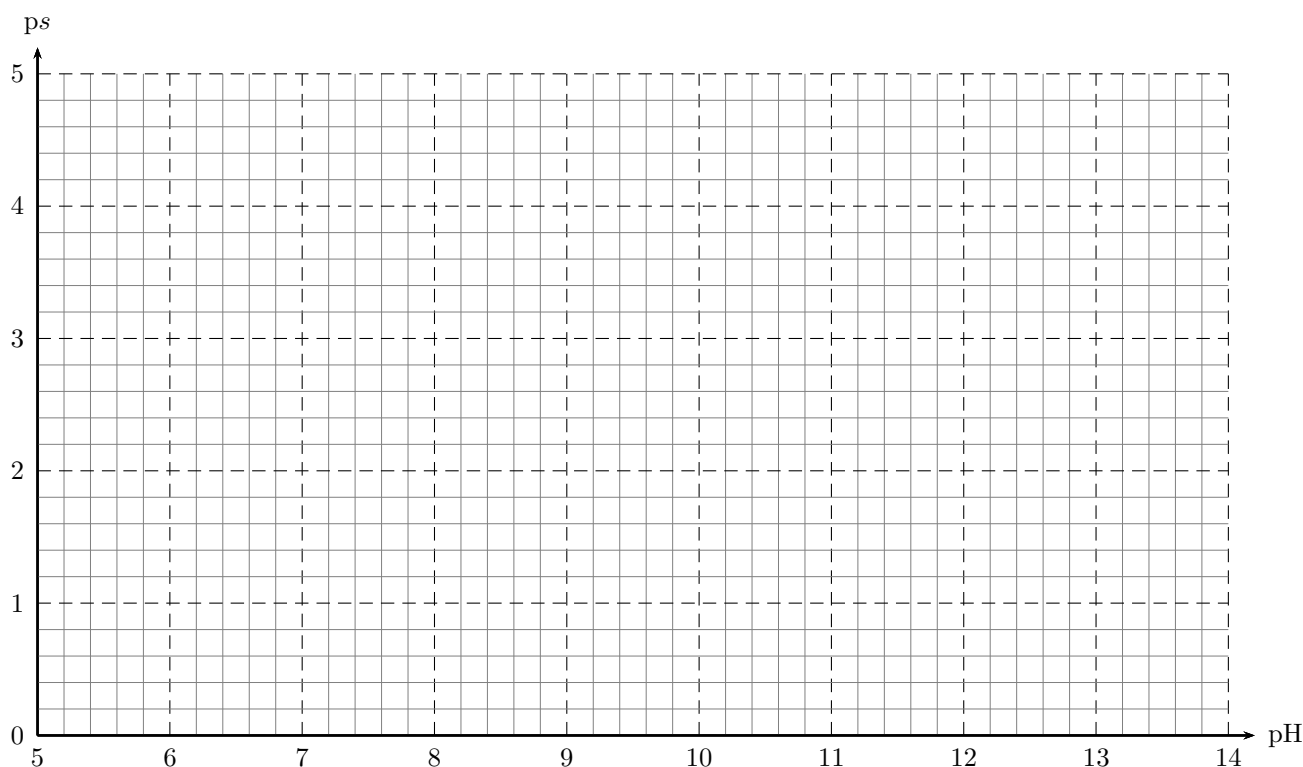


FIGURE 1 – *Diagramme de solubilité  $ps = f(\text{pH})$  pour le carbonate de calcium.*

## II L'eau de Javel (*D'après CCP MP 2016*)

### II.1 Généralités

Étudiée particulièrement à partir de 1775 par le chimiste français Claude Louis Berthollet, dont la manufacture de produits chimiques a été construite dans le quartier de Javel à Paris, l'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ( $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq})$ ) et de chlorure de sodium ( $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ), composé résiduel du processus de fabrication, en présence d'un excès de soude. L'eau de Javel est donc oxydante et caustique ( $11,5 < \text{pH} < 12,5$ ) : sa composition varie en fonction du pH d'utilisation et du temps écoulé depuis sa fabrication. Des espèces minoritaires chlorées, chlorite de sodium ( $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{ClO}_2^-(\text{aq})$ ) et chlorate de sodium  $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{ClO}_3^-(\text{aq})$ , issues du processus de décomposition de l'eau de Javel peuvent être aussi présentes.

*Données :*

- ★ Numéro atomique :  $Z(\text{O}) = 8$  et  $Z(\text{Cl}) = 17$
- ★ Masse molaire atomique :  $M_{\text{Na}} = 23,0 \text{ g mol}^{-1}$  et  $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g mol}^{-1}$

#### II.1.a Autour des éléments chlore et oxygène

- Donner les configurations électroniques des atomes d'oxygène O et de chlore Cl et des ions oxyde  $\text{O}^{2-}$  et chlorure  $\text{Cl}^-$  dans leur état fondamental.
- Donner une représentation de Lewis des ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$ , chlorite  $\text{ClO}_2^-$  et chlorate  $\text{ClO}_3^-$  (Cl est l'atome central), de l'acide hypochloreux  $\text{HClO}$  (O est l'atome central) et de la molécule de dichlore  $\text{Cl}_2$ .
- Quels sont les nombres d'oxydation du chlore dans les composés cités ? Donner cette réponse en recopiant et complétant le tableau 1.

Espèce chimique	$\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2$	$\text{HClO}$	$\text{ClO}^-$	$\text{ClO}_2^-$	$\text{ClO}_3^-$
Nombre d'oxydation du chlore						

Tableau 1 – Tableau à recopier et à compléter

#### II.1.b Structure cristallographique du chlorure de sodium NaCl

Le chlorure de sodium NaCl, composé résiduel du processus de fabrication de l'eau de Javel, cristallise dans une structure où les ions chlorure  $\text{Cl}^-$  forment un réseau cubique à faces centrées alors que les ions sodium  $\text{Na}^+$  occupent les interstices octaédriques. *Données :*

- ★ Rayons ioniques :  $r_{\text{Na}^+} = 102 \text{ pm}$  et  $r_{\text{Cl}^-} = 184 \text{ pm}$
  - ★ Masse volumique du chlorure de sodium :  $\rho_{\text{NaCl}} = 2160 \text{ kg m}^{-3}$
  - ★ Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Donner une représentation de la maille conventionnelle de chlorure de sodium.
  - Définir, puis préciser la coordinence de chaque ion.
  - Établir l'expression de la masse volumique  $\rho_{\text{NaCl}}$  de ce solide ionique en fonction du paramètre de maille  $a$ . En déduire une valeur approchée de  $a$  et la comparer à la double somme des rayons ioniques.

## II.2 Quelques propriétés chimiques des ions hypochlorites dans l'eau de Javel

### Document 1 - Stabilité des ions hypochlorites

La décomposition de l'eau de Javel avec formation de dioxygène  $O_2$  est favorisée par l'ajout de sels métalliques qui catalysent cette réaction, par une diminution du pH, une augmentation de la force ionique et une augmentation de la température. Cette décomposition, produisant un gaz, conduit dans des récipients fermés à une augmentation de la pression au-dessus du liquide et est donc à éviter pour des raisons de sécurité. L'eau de Javel est donc vendue dans des contenants en plastique étanches à la lumière et non contaminés par des ions métalliques.

En l'absence de catalyseurs, la décomposition de l'ion hypochlorite en ion chlorate  $ClO_3^-(aq)$  est beaucoup plus rapide que l'oxydation de l'eau (d'un facteur 10, ce qui correspond approximativement à 95 % de la perte d'ions hypochlorite  $ClO^-(aq)$ ). Les ions chlorate  $ClO_3^-(aq)$  présents dans le milieu ne possèdent aucune propriété bactéricide.

### Document 2 - Superposition de diagrammes potentiel - pH

La figure 2 est la superposition des droites relatives au couple  $O_2(g)/H_2O(l)$  et d'un diagramme simplifié de l'élément chlore, c'est-à-dire dans une situation chimique sans présence d'ions chlorate. Les seules espèces à envisager sont donc celles des couples du tableau 2 pour lesquelles on indique la valeur du potentiel standard  $E^0$  par rapport l'E.S.H. (Electrode Standard à Hydrogène).

La figure 2 superpose au diagramme simplifié du chlore précédent les segments de droites traduisant les lois de Nernst de deux couples où intervient l'ion chlorate conformément aux données du tableau 3.

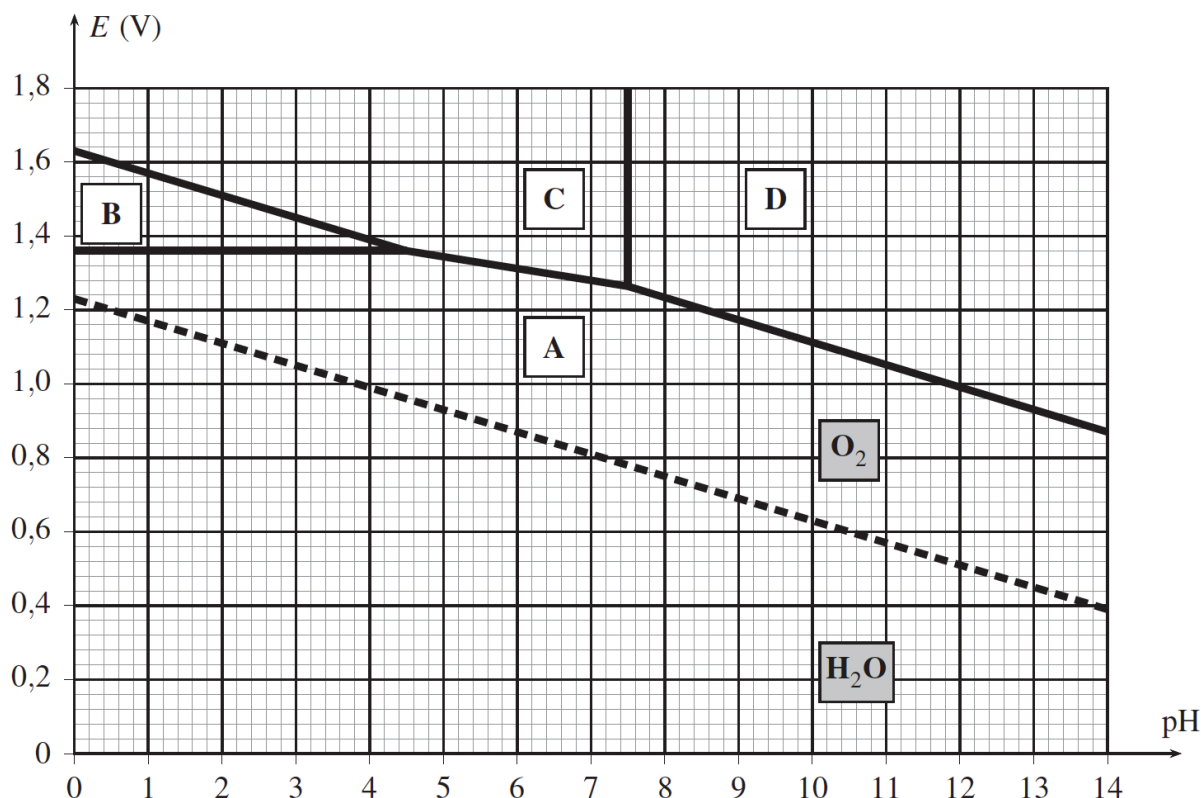


FIGURE 2 – Superposition des diagrammes potentiel-pH du chlore simplifié et de l'eau. La concentration des espèces dissoutes est de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

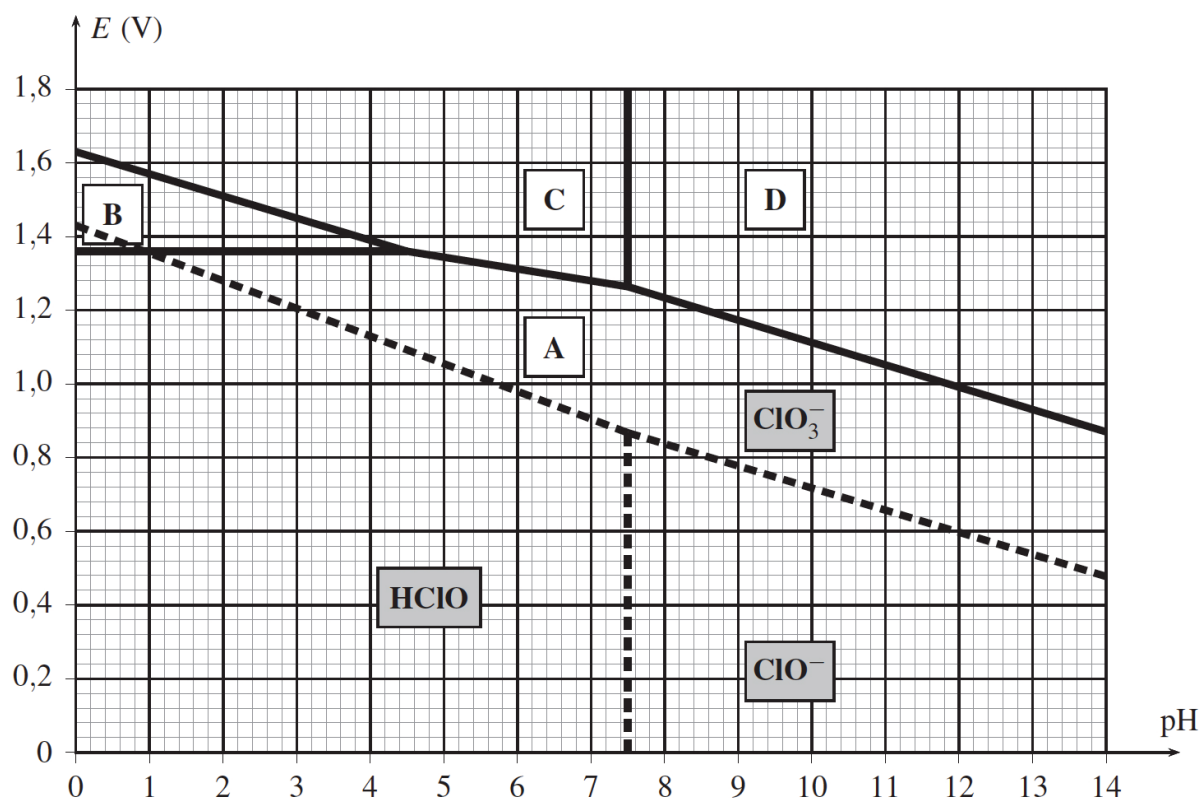


FIGURE 3 – Superposition des diagrammes potentiel-pH du chlore simplifié et des deux couples faisant intervenir les ions chlorate. La concentration des espèces dissoutes est de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Données :

- ★ Constante d'acidité à 298 K du couple  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$  :  $K_a = 10^{-7,5}$
- ★ Produit ionique de l'eau à 298 K :  $K_e = 10^{-14}$
- ★ On prendra  $\frac{RT}{F} \ln 10 \simeq 0,06$ .
- ★ Potentiels standard :

Couples	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$	$\text{HClO}/\text{Cl}_2$	$\text{HClO}/\text{Cl}^-$	$\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$
$E^0$	1,23	1,36	1,63	1,49	1,73

Tableau 2 – Potentiel standard des couples d'oxydoréduction (en V/E.S.H.).

Couples	$\text{ClO}_3^-/\text{HClO}$	$\text{ClO}_3^-/\text{ClO}^-$
$E^0$	1,43	1,32

Tableau 3 – Potentiel standard des couples d'oxydoréduction (en V/E.S.H.).

### Fabrication de l'eau de Javel

L'eau de Javel est commercialisée sous deux niveaux de dilution dans des bouteilles à 2,6 % de chlore actif (masse volumique  $\rho_1 = 1,03 \text{ g cm}^{-3}$ ) et dans des berlingots à 9,6 % de chlore actif (masse volumique  $\rho_2 = 1,15 \text{ g cm}^{-3}$ ). On définit le pourcentage de chlore actif par la masse de dichlore formé (suite à une acidification du mélange équimolaire d'ions hypochlorite et chlorure), exprimée en g, pour 100 g de solution.

7. Indiquer, pour chacun des domaines (A, B, C, D) présents dans les diagrammes potentiel-pH du document 2, l'espèce chimique correspondante.
8. Préciser alors le principe de fabrication de l'eau de Javel à partir du dichlore  $\text{Cl}_2$ . Écrire l'équation de la réaction mise en jeu pour une mole de dichlore  $\text{Cl}_2$  notée (1).
9. Calculer alors la concentration molaire volumique en ions hypochlorite dans les solutions à 2,6 % et 9,6 %.
10. Écrire les équations des réactions d'oxydoréduction, notées (2) et (3), responsables de la décomposition des ions hypochlorite. On utilisera les plus petits coefficients stoechiométriques entiers dans les réactions (2) et (3).
11. Calculer les constantes d'équilibre  $K_2^0$  et  $K_3^0$  des deux réactions de décomposition des ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$ .