

Corrigé - DM n°11: Architecture de la matière
I Dissolution du carbonate de calcium dans l'eau (D'après E3A MP 2014)

1. Pour les différentes constantes :

★ K_S est la produit de solubilité de $\text{CaCO}_3(\text{s})$. Son expression est :

$$K_S = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}}{(c^0)^2}$$

★ K_{A1} est constante d'acidité du couple acido-basique $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$. Son expression est :

$$K_{A1} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} h_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2]_{\text{éq}} c^0}$$

★ K_{A2} est constante d'acidité du couple acido-basique $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$. Son expression est :

$$K_{A2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}} h_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} c^0}$$

★ K_E est le produit ionique de l'eau. Son expression est :

$$K_E = \frac{h_{\text{éq}} \omega_{\text{éq}}}{(c^0)^2}$$

où $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ et $\omega = [\text{HO}^-]$. Dans la suite du corrigé, toutes les concentrations sont entendues comme définies à l'équilibre.

2. Par définition :

$$\begin{aligned} s^2 &= [\text{Ca}^{2+}]^2 = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_2] + [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-] + [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \\ &= [\text{Ca}^{2+}] \frac{[\text{CO}_3^{2-}] h^2}{K_{A1} K_{A2} (c^0)^2} + [\text{Ca}^{2+}] \frac{[\text{CO}_3^{2-}] h}{K_{A2} c^0} + [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \\ &= K_S \left(\frac{h^2}{K_{A1} K_{A2}} + \frac{h c^0}{K_{A2}} + (c^0)^2 \right) \\ &= (c^0)^2 K_S \left(\frac{h^2}{K_{A1} K_{A2} (c^0)^2} + \frac{h c^0}{K_{A2} (c^0)^2} + 1 \right) \end{aligned}$$

On obtient donc :

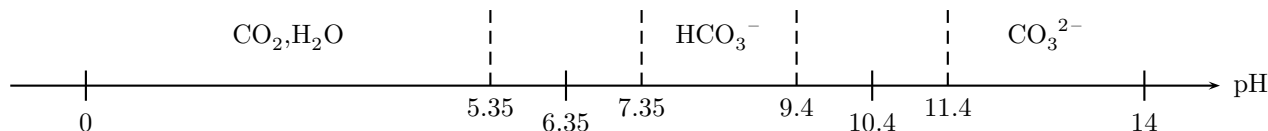
$$\boxed{A = K_S (c^0)^2} \quad ; \quad \boxed{B = K_{A1} K_{A2} (c^0)^2} \quad ; \quad \boxed{C = K_{A2} (c^0)}$$

3. On dit qu'une espèce solutée E_1 est majoritaire devant une espèce E_2 si $[E_1] > [E_2]$.

On dit qu'une espèce solutée E_1 prédomine devant une espèce E_2 si $[E_1] > 10 [E_2]$.

Dans ce deuxième cas, on effectue souvent l'hypothèse simplificatrice selon laquelle $[E_1] \gg [E_2]$.

4. On trace le diagramme de prédominance suivant :



5. Pour $\text{pH} > 11,4$, on pose $[\text{CO}_3^{2-}] \gg [\text{HCO}_3^-]$ et $[\text{CO}_3^{2-}] \gg [\text{CO}_2]$. On a donc par définition de la solubilité :

$$s_3^2 = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = K_s (c^0)^2$$

soit :

$$\text{ps}_3 = \frac{1}{2} \text{p}K_s$$

6. De même, pour $7,35 < \text{pH} < 9,4$, on a :

$$s_2^2 = [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-] = K_s (c^0) \frac{h}{K_{A2}}$$

soit :

$$\text{ps}_2 = \frac{1}{2} (\text{p}K_s + \text{pH} + \log(c^0) - \text{p}K_{A2})$$

Et pour $\text{pH} < 5,35$,

$$s_1^2 = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_2] = K_s \frac{h^2}{K_{A1} K_{A2}}$$

soit :

$$\text{ps}_1 = \text{pH} + \log(c^0) + \frac{1}{2} (\text{p}K_s - \text{p}K_{A1} - \text{p}K_{A2})$$

7. On observe avec les résultats précédents que ps est une fonction croissante du pH . s_{lim} est donc obtenue pour la plus petite valeur possible de pH correspondant à une solution saturée en $\text{CO}_2(\text{aq})$. On peut calculer ce pH de saturation pour lequel $[\text{CO}_2] = 34 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} = C_1$. On s'appuie sur la constante d'acidité $K_{A1} = 10^{-6,35} \ll 1$ de la réaction $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Il s'agit d'une réaction peu quantitative. L'état d'équilibre sera voisin de l'état initial et donc $[\text{CO}_2]_{\text{eq}} \simeq C_1$. D'après la loi d'action des masses :

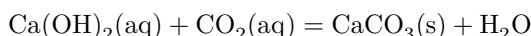
$$K_{A1} = \frac{h_{\text{eq}}}{C_1} \quad \text{soit} \quad \boxed{\text{pH} = 3,9}$$

On en déduit alors $\text{ps}_{\text{lim}} = \text{ps}_1(\text{pH} = 3,9) = -0,3$ et donc :

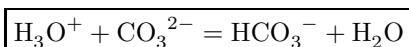
$$\boxed{s_{\text{lim}} = 2,0 \text{ mol L}^{-1}}$$

8. Le diagramme de solubilité est représenté à la fin du problème.
 9. Plus le pH est faible plus la solubilité est grande.
 10. Pour éviter à la fois la précipitation (concentration en CO_3^{2-} élevée) et limiter la présence de $\text{CO}_2(\text{aq})$, il faut se placer dans le domaine $\boxed{7,35 < \text{pH} < 9,4}$.
 11. Pour décarbonater une eau domestique, une première technique consiste à modifier le pH . On peut dans un premier temps augmenter le pH par adjonction de soude pour entraîner la précipitation de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ qui consommera les ions carbonates. Dans un deuxième temps, on filtre la solution puis on ramène le pH autour de 7.

Une deuxième technique consiste toujours à faire précipiter $\text{CaCO}_3(\text{s})$ mais en s'appuyant cette fois-ci sur l'eau de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$ selon le test bien connu au lycée de détection de la présence de CO_2 . Dans ce cas, l'équation de réaction est :



12. L'équation de réaction du dosage s'écrit :



dont la constante d'équilibre s'écrit : $\boxed{K = K_{A2}^{-1} = 10^{10,4} \gg 1}$.

On pourra considérer cette réaction totale.

13. À l'équivalence, selon la définition $C_a V_a = C_b V_b$ et donc $\text{TA} = 35^\circ \text{F}$.

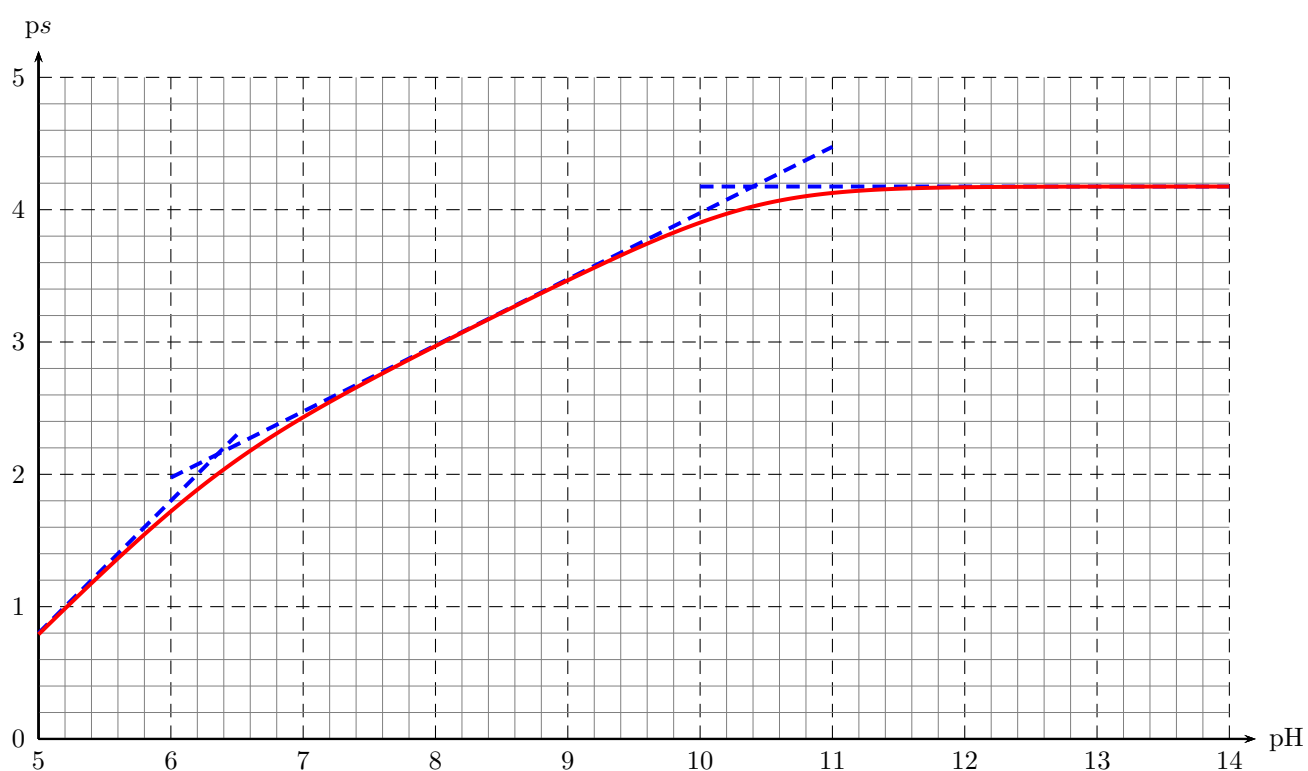


FIGURE 1 – *Diagramme de solubilité $ps = f(pH)$ pour le carbonate de calcium.*

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

II.1 Généralités

II.1.a Autour des éléments chlore et oxygène

1. D'après les règles de Klechkowski, Hund et Pauli :

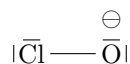
- $\boxed{\text{O} (Z=8) : 1s^2 2s^2 2p^4}$
- $\boxed{\text{Cl} (Z=17) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5}$

Pour obtenir les configurations électroniques des anions, on ajoute le nombre d'électrons nécessaires aux configurations électroniques des atomes neutres :

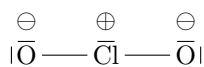
- $\boxed{\text{O}^{2-} : 1s^2 2s^2 2p^6}$
- $\boxed{\text{Cl}^- : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6}$

2. En isolant les électrons de valences dans les configurations électroniques établies à la question précédente, on obtient les structures de Lewis atomiques suivantes : $|\ddot{\text{O}}|$ et $|\ddot{\text{Cl}}|$.

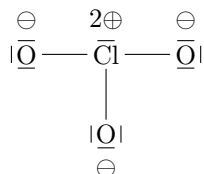
L'ion hypochlorite ClO^- possède $7 + 6 + 1 = 14$ électrons de valence, soit 7 doublets. L'oxygène appartient à la deuxième période de la classification périodique des éléments : il vérifie la règle de l'octet. De même, le chlore appartient à la troisième période de la classification périodique des éléments : il vérifie lui aussi a priori la règle de l'octet. On en déduit la représentation de Lewis de l'ion ClO^- :



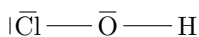
L'ion chlorite ClO_2^- possède $7 + 2 \times 6 + 1 = 20$ électrons de valence, soit 10 doublets :



L'ion chlorate ClO_3^- possède $7 + 3 \times 6 + 1 = 26$ électrons de valence, soit 13 doublets :



L'acide hypochloreux HClO possède $7 + 6 + 1 = 14$ électrons de valence, soit 7 doublets :



Le dichlore Cl_2 possède $2 \times 7 = 14$ électrons de valence, soit 7 doublets :

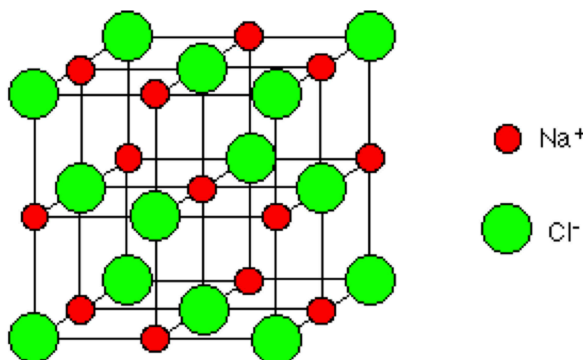


3. Nombres d'oxydation du chlore :

Espèce chimique	Cl^-	Cl_2	HClO	ClO^-	ClO_2^-	ClO_3^-
Nombre d'oxydation du chlore	-I	0	+I	+I	+III	+V

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

4. Représentation de la maille conventionnelle de chlorure de sodium :



5. La coordinnence correspond au nombre de plus proches voisins de même type. Chaque Na^+ est entouré de 6 Cl^- . Chaque Cl^- est entouré de 6 Na^+ . Le cristal de NaCl possède donc une **coordinnence 6 – 6**.
6. On dénombre dans la maille $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ions Cl^- . Elle contient de même $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ ions Na^+ . La masse volumique du cristal est donc :

$$\rho_{\text{NaCl}} = \frac{4M_{\text{Na}} + 4M_{\text{Cl}}}{N_{\text{A}}a^3}$$

On en déduit $a = \left(\frac{4M_{\text{Na}} + 4M_{\text{Cl}}}{N_{\text{A}}\rho_{\text{NaCl}}} \right)^{1/3}$. AN : **$a = 564 \text{ pm}$** .

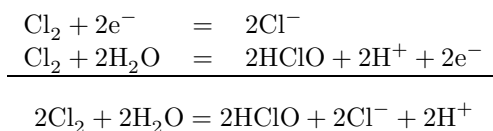
Le long d'une arête, la condition de tangence entre anion et cation impose : $a = 2(r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-}) = 572 \text{ pm}$, soit une erreur relative de 1,4% seulement.

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

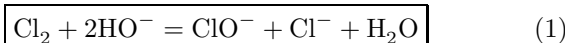
II.2.a Fabrication de l'eau de Javel

7. Plus le chlore possède un degré d'oxydation élevé, plus son domaine de stabilité est dans une zone de potentiel E élevé. En outre, le domaine de stabilité d'un acide est situé à pH plus élevé que celui de la base associée. On en déduit : **A** Cl^- , **B** Cl_2 , **C** HClO et **D** ClO^- .
8. Cl_2 est un amphotère rédox appartenant des couples Cl_2/Cl^- et HClO/Cl_2 . L'eau de javel est ainsi obtenue par dismutation du dichlore en milieu basique.

Commençons par écrire cette réaction en milieu acide par combinaison linéaire de demi-équations électroniques :



Par combinaison linéaire des équations acido-basiques $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HO}^-$ et $\text{HClO} = \text{ClO}^- + \text{H}^+$, on obtient finalement (après division par 2) :



9. Pour $m = 100 \text{ g}$ de solution d'une bouteille de masse volumique $\rho_1 = 1,03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ contenant une masse $m_1 = 2,6 \text{ g}$ de chlore, on a :

◦ une quantité de matière $n_1 = \frac{m_1}{M_{\text{Cl}_2}} = \frac{2,6}{71} = 3,7 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de Cl_2

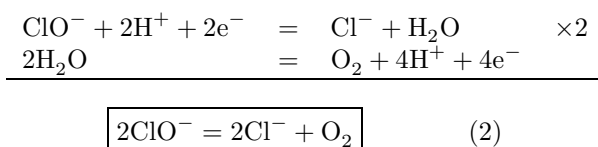
◦ un volume total $V_1 = \frac{m}{\rho_1} = \frac{100}{1,03 \times 10^3} = 9,7 \times 10^{-2}$

- une concentration en ions hypochlorite, identique à la concentration en dichlore dissous, égale à $[\text{ClO}^-]_1 = \frac{n_1}{V_1}$ soit $[\text{ClO}^-]_1 = 0,38 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

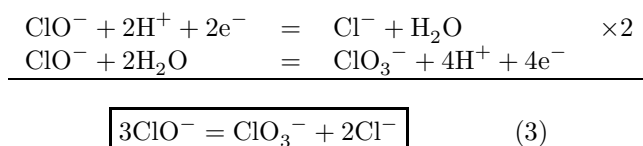
De même, pour $m = 100 \text{ g}$ de solution d'un berlingot de masse volumique $\rho_2 = 1,15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ contenant une masse $m_2 = 9,6 \text{ g}$ de chlore, on a :

- une quantité de matière $n_2 = \frac{m_2}{M_{\text{Cl}_2}} = \frac{9,6}{71} = 0,14 \text{ mol}$ de Cl_2
- un volume total $V_2 = \frac{m}{\rho_2} = \frac{100}{1,03 \times 10^3} = 8,7 \times 10^{-2}$
- une concentration en ions hypochlorite, identique à la concentration en dichlore dissous, égale à $[\text{ClO}^-]_2 = \frac{n_2}{V_2}$ soit $[\text{ClO}^-]_2 = 1,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

10. D'après le document 1, en présence de catalyseur, les ions hypochlorite de l'eau de Javel oxydent l'eau en libérant du dioxygène :



En l'absence de catalyseur, les ions hypochlorite de l'eau de Javel se dismutent :



11. Commençons par écrire les relations de Nernst associées aux demi-équations électroniques introduites à la question précédente :

- couple ClO^-/Cl^- : $E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{a(\text{ClO}^-)a^2(\text{H}^+)}{a(\text{Cl}^-)a(\text{H}_2\text{O})} \right)$
- couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{a(\text{O}_2)a^4(\text{H}^+)}{a^2(\text{H}_2\text{O})} \right)$
- couple $\text{ClO}_3^-/\text{ClO}^-$: $E_3 = E_3^0 + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{a(\text{ClO}_3^-)a^4(\text{H}^+)}{a(\text{ClO}^-)a^2(\text{H}_2\text{O})} \right)$

En écrivant l'égalité des potentiels $E_1 = E_2$ à l'équilibre, on obtient $K_2^0 = 10^{\frac{4(E_1^0 - E_2^0)}{0,06}}$; AN : $K_2^0 = 2,2 \times 10^{33}$

De même, l'égalité $E_1 = E_3$ à l'équilibre, on obtient $K_3^0 = 10^{\frac{4(E_1^0 - E_3^0)}{0,06}}$; AN : $K_3^0 = 2,2 \times 10^{27}$