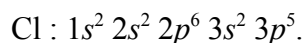


Centrale – Supélec 2006 MP

Partie III - Le chlore et ses dérivés

III.A - Étude structurale

III.A.1)



III.A.2.a)

Famille des halogènes.

III.A.2.b)

Fluor, brome, iode, astate.

III.A.3)

L'énoncé aurait été plus civil avec « HOCl » au lieu de « HClO ».



III.A.4)

Molécule de type AX_2E_2 autour de l'atome d'oxygène, donc coudée (comme l'eau).

III.B - Oxydoréduction

III.B.1)

Pour la réaction : $\text{Cl}_2 (\text{g}) = \text{Cl}_2 (\text{aq})$, $\Delta_r G^\circ (298 \text{ K}) = + 5,70 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

$$\text{D'où } K^\circ (298 \text{ K}) = 0,100 \text{ et } [\text{Cl}_2] = K^\circ \frac{p(\text{Cl}_2)}{p^\circ} C^\circ = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}.$$

III.B.2.a)

Cl_2 : 0, oxydant et réducteur ; Cl^- : -I, réducteur ; HOCl et ClO^- : +I, oxydants.

III.B.2.b)

A : HOCl ; B : Cl_2 ; C : Cl^- ; D : ClO^- .

III.B.2.c)

- $E^\circ (\text{HOCl} / \text{Cl}^-)$ est obtenu par prolongement de la frontière entre ces deux espèces à $\text{pH} = 0$: on trouve $E^\circ (\text{HOCl} / \text{Cl}^-) \approx 1,50 \text{ V}$.
- on lit $\text{p}K_A (\text{HOCl} / \text{ClO}^-) \approx 7,5$ au pH de frontière entre ces deux espèces
- Comparaison : bon accord avec les données...

III.B.2.d)

Frontière A / B : $2 \text{ HOCl} + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- = \text{Cl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$

D'où la pente : $-0,059 \text{ V / unité de pH}$

Frontière B / C : $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{Cl}^-$, d'où une pente nulle

Frontière A / C : $\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

D'où la pente : $-0,030 \text{ V / unité de pH}$

Frontière D / C : $\text{ClO}^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

D'où la pente : $-0,059 \text{ V / unité de pH}$

III.B.3)

Dismutation du dichlore dans l'eau : $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

$$K^\circ = 10^{\frac{E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^\circ(\text{HOCl}/\text{Cl}_2)}{0,059}} = 10^{-1,7}$$

III.C – L'eau de Javel

III.C.1)



Un litre d'eau de Javel à 48°C peut donc libérer $48 / 22,4 = 2,14 \text{ mol}$ de dichlore. D'après la stœchiométrie de l'équation précédente, sa concentration en ions hypochlorite est donc $C_{\text{comm}}(\text{ClO}^-) = 2,14 \text{ mol.L}^{-1}$.

III.C.2)

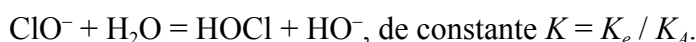
Si tout l'élément chlore est sous forme ClO^- : $1 \text{ mg Cl} = 1.10^{-3} / 35,5 = 2,8.10^{-5} \text{ mol}$.

D'où $C_{\text{pisc}}(\text{ClO}^-) = 2,8.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$\text{Alors : } V_{\text{comm}} = \frac{C_{\text{pisc}} V_{\text{pisc}}}{C_{\text{comm}}} = 0,79 \text{ L d'eau de Javel commerciale à diluer dans la piscine.}$$

III.C.3)

La réaction acido-basique prépondérante a pour équation :



$$K = \frac{\omega^2}{C^\circ(C_{\text{pisc}} - \omega)}$$

En notant ω la concentration en ions HO^- , on a donc

Après calcul, on trouve $\omega = 3,0.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ d'où $\text{pH} = 8,5$.

$$\text{(La formule } \text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_B + \text{p}C_{\text{pisc}}) = 5,5 \text{ est aussi directement applicable ici)}$$

III.C.4)

La piscine contient initialement $n(\text{ClO}^-) = C_{\text{pisc}} V_{\text{pisc}} = 1,68 \text{ mol}$. Pour arriver à $\text{pH} = 7,5 = \text{p}K_A$, il faut donc transformer la moitié de cette quantité d'ions hypochlorite en acide hypochloreux selon la transformation totale d'équation $\text{ClO}^- + \text{H}^+ = \text{HOCl}$. Il faut donc introduire $0,84 \text{ mol}$ d'ions H^+ soit 94 mL d'acide chlorhydrique à 9 mol.L^{-1} .

III.C.5)

Si la concentration en ions hypochlorite et acide hypochloreux était plus élevée, on pourrait la considérer comme une solution tampon...

III.C.6)

Par introduction d'un excès d'acide chlorhydrique, on risque de provoquer la médiamutation des ions hypochlorite et chlorure, provoquant un dégagement de dichlore, toxique.

III.D – Réaction de DEACON

III.D.1.a)

$$\Delta_r H^\circ = -114,52 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta_r S^\circ = -128,42 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

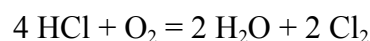
Erreur d'énoncé : les valeurs fournies ne sont pas des entropies standard de formation mais des entropies molaires absolues, mais cela ne change rien au calcul.

$$\text{D'où } \Delta_r G^\circ(T) = -114\,520 + 128,42 T \text{ J.mol}^{-1}$$

III.D.1.b)

On trouve $\Delta_r G^\circ(750 \text{ K}) = -18,21 \text{ kJ.mol}^{-1}$ d'où $K^\circ(750 \text{ K}) = 18,5$.

III.D.2)



$$\begin{array}{cccc} 4 & 1 & 0 & 0 \\ 4-4\xi & 1-\xi & 2\xi & 2\xi \end{array} \quad n = 5-\xi$$

$$K^\circ = \frac{(2\xi)^4 (5-\xi)}{4^4 (1-\xi)^5}$$

D'où, en reportant dans le quotient réactionnel, avec $p = p^\circ$:

La résolution de cette intéressante équation du cinquième degré donne $\xi = 0,684 \text{ mol}$.
D'où la composition à l'équilibre : $n(\text{HCl}) = 1,264 \text{ mol}$; $n(\text{O}_2) = 0,316 \text{ mol}$;
 $n(\text{Cl}_2) = n(\text{H}_2\text{O}) = 1,368 \text{ mol}$ et la quantité totale de gaz : $n = 4,316 \text{ mol}$.

III.D.3.a)

Augmentation isobare de température : déplacement dans le sens endothermique (loi de VAN'T HOFF) = « sens 2 », vers HCl et O₂

III.D.3.b)

Augmentation isotherme de pression : déplacement dans le sens de la consommation des espèces gazeuses (loi de LE CHÂTELIER) = « sens 1 », vers H₂O et Cl₂.

III.D.3.c)

Le cas n'est pas immédiat ici : on n'échappe pas à un calcul sur l'affinité.

$$\text{Quotient réactionnel } Q = \prod_i a_i^{v_i} = \prod_i \left(\frac{n_i}{n} \right)^{v_i} \text{ puisque } p = p^\circ \text{ est fixée.}$$

D'où
$$\frac{dQ}{Q} = \sum_i v_i \left(\frac{dn_i}{n_i} - \frac{dn}{n} \right) = -\frac{dn(\text{O}_2)}{n(\text{O}_2)} + \frac{5dn(\text{O}_2)}{n} = \left(-\frac{1}{n(\text{O}_2)} + \frac{5}{n} \right) dn(\text{O}_2)$$
 en notant n la quantité totale de gaz.

En tenant compte des valeurs trouvées en III.D.2), on obtient $\frac{dQ}{Q} < 0$ d'où $dA = -RT \frac{dQ}{Q} > 0$ et donc un déplacement dans le « sens 1 », vers H_2O et Cl_2 .

III.E – Diagramme binaire HCl/H₂O

III.E.1)

A : vapeur ; B et D : liquide + vapeur ; C : liquide

Frontière A / B et D : courbe de rosée ; frontière C / B et D : courbe d'ébullition.

E : point azéotrope, température maximale à laquelle le mélange liquide peut exister, la vapeur et le liquide y ont la même composition.

III.E.2)

On lit la composition massique de la phase liquide à 25 °C : $w(\text{HCl}) = 0,37$.

Or
$$w(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{m(\text{HCl}) + m(\text{H}_2\text{O})}$$
 d'où la solubilité du chlorure d'hydrogène :
$$m(\text{HCl}) = \frac{w(\text{HCl})m(\text{H}_2\text{O})}{1 - w(\text{HCl})} = 0,59 \text{ kg}$$
 , soit 17 mol par kilogramme d'eau.

III.E.3.a)

On lit sur la courbe d'ébullition la température de début d'ébullition : 40 °C.

III.E.3.b)

À 90 °C, on lit sur la courbe d'ébullition $w_l = 0,25$ (point L) et sur la courbe de rosée : $w_v = 0,85$ (point V). On note M le point d'abscisse $w = 0,33$ et d'ordonnée 90 °C.

$$m^{liq} = \frac{MV}{LV} m^{tot} = 0,87 \text{ kg}$$

- Par le théorème des moments :
- $m^{vap} = m^{tot} - m^{liq} = 0,13 \text{ kg}$
- $m_{\text{HCl}}^{vap} = w_v m^{vap} = 0,11 \text{ kg}$
- $m_{\text{HCl}}^{liq} = w_l m^{liq} = 0,22 \text{ kg}$. Et on vérifie bien que la masse totale de chlorure d'hydrogène est 0,33 kg.