

Partie III - Le chlore et ses dérivés

La désinfection des eaux de piscine fait encore largement appel au chlore et à ses dérivés.

L'objet du problème suivant est d'aborder quelques aspects de ce traitement.

III.A - L'élément chlore

III.A.1) Donner la structure électronique du chlore.

III.A.2)

- a) A quelle famille d'éléments chimiques appartient le chlore ?
- b) Donner le nom des autres éléments chimiques de cette famille.

III.A.3) Donner la structure de Lewis de Cl_2 , $\text{Cl}^\cdot$, HClO , $\text{ClO}^\cdot$.

III.A.4) Indiquer la géométrie de la molécule HClO , obtenue à partir de la méthode VSEPR.

III.B - Oxydoréduction

III.B.1) Dans les conditions standard, à 298 K, le potentiel chimique du dichlore en solution aqueuse vaut :

$$\mu^\circ (298 \text{ K}) \text{Cl}_2 (\text{aq}) = + 5,70 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$(\mu^\circ (298 \text{ K}) \text{Cl}_2 (\text{g}) = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}).$$

Déterminer la concentration en $\text{Cl}_2 (\text{aq})$ d'une eau en présence de dichlore gazeux sous une pression de 1 bar, à 298 K.

III.B.2) Lecture du diagramme $E = f(\text{pH})$ ci-après.

- a) Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément chlore pour les espèces intervenant dans le diagramme : $\text{Cl}_2(\text{aq})$, Cl^- , HClO , ClO^- . Quelles sont les espèces qui peuvent se comporter comme des oxydants, des réducteurs ?
- b) Identifier les espèces A, B, C, D.
- c) Déterminer, à partir du diagramme et en justifiant la méthode utilisée :
 - le potentiel standard du couple HClO/Cl^- .
 - le pK_a du couple HClO/ClO^- .
 - Comparer les valeurs déterminées à celles indiquées dans l'énoncé.
- d) Calculer les pentes des différentes frontières du diagramme.

III.B.3) Écrire la réaction de dismutation du dichlore en solution aqueuse, calculer sa constante d'équilibre.



Diagramme potentiel - pH du chlore

Le diagramme ci-dessus est tracé pour une concentration totale en élément chlore dans la solution aqueuse de $c = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. La frontière entre espèces correspond à l'égalité des concentrations molaires en élément chlore de part et d'autre de cette frontière.

III.C - L'eau de Javel

L'eau de Javel est une solution aqueuse équimolaire d'ions Na^+ et ClO^- .

Le degré chlorométrique désigne le nombre de litres de dichlore qui peuvent être

libérés par l'addition d'acide chlorhydrique en quantité non limitante à un litre d'eau de Javel dans les conditions normales de température et de pression (273 K, 1,013 bar).

III.C.1) À combien de moles de dichlore correspond un litre d'eau de Javel commerciale à 48 « degrés chlorométriques » ?

Dans une piscine de 60 m^3 , on introduit de l'eau de Javel commerciale à 48 degrés chlorométriques.

III.C.2) Quelle est la concentration des ions ClO^- , en mol.L^{-1} , d'une solution à 1 mg.L^{-1} en élément chlore ? En déduire le volume d'eau de Javel commerciale à verser dans la piscine pour obtenir la même concentration.

III.C.3) Quel est alors le pH de l'eau de la piscine ?

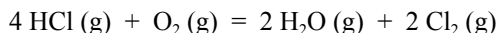
III.C.4) Quel volume d'acide chlorhydrique à 9 mol.L^{-1} doit-on verser pour amener le pH de cette eau à 7,5 ?

III.C.5) Quelle est la propriété de cette eau ?

III.C.6) Quel risque y a-t-il à verser de l'acide chlorhydrique dans de l'eau de Javel concentrée ?

III.D - Réaction de Deacon

La production de dichlore est actuellement assurée essentiellement par électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium. Cependant, dans le cas où on souhaite valoriser le chlorure d'hydrogène obtenu comme sous produit dans des synthèses organiques, on utilise la réaction de Deacon :



III.D.1)

- a) Calculer l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température (on se placera dans le cadre de l'approximation d'Ellingham).
- b) Calculer la constante d'équilibre K° à 750 K.

III.D.2) Sous une pression de 1 bar, maintenue constante, à la température de 750 K, on mélange une mole de dioxygène et 4 mole de chlorure d'hydrogène. Calculer la composition du système à l'équilibre.

III.D.3) Indiquer et justifier dans quel sens évolue cet équilibre, si :

- a) on augmente la température, la pression étant maintenue constante ;
- b) on augmente la pression, la température étant maintenue constante ;
- c) on introduit une faible quantité d'air, la pression et la température étant maintenues constantes.

III.D.4) Cette réaction est catalysée par du chlorure de cuivre II. Quel est l'effet du catalyseur sur la réaction ?

III.E - Diagramme binaire HCl/H₂O

Diagramme binaire H₂O/HCl



Pour ajuster le pH d'une eau trop basique, on peut ajouter de l'acide chlorhydrique, solution aqueuse de chlorure d'hydrogène. Le diagramme binaire liquide vapeur du mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ sous une pression de 1 bar est représenté ci-dessus. (En abscisse est porté le pourcentage en masse en chlorure d'hydrogène, en ordonnée la température en $^{\circ}\text{C}$).

III.E.1) Préciser la nature des domaines A, B, C, D. Indiquer le nom des

courbes frontières entre D, B et A ; entre D, B et C. Quelle est la particularité du point E ?

III.E.2) Déterminer à 25°C sous une pression de 1 bar, la composition de la phase liquide, en équilibre avec la phase vapeur. En déduire la solubilité du chlorure d'hydrogène, en litres pour 1 kg d'eau.

III.E.3) La solution commerciale a un titre massique en HCl égal à 33 %.

- Déterminer la température de début d'ébullition de cette solution.
- Un kilogramme de cette solution commerciale est portée à 90°C , sous une pression de 1 bar. Déterminer :
 - la masse de la phase liquide ;
 - la masse de la phase vapeur ;

- la masse de chlorure d'hydrogène contenu dans la phase vapeur ;
- la masse de chlorure d'hydrogène contenu dans la phase liquide.

Données :

Nombre atomique du chlore $Z = 17$, de l'oxygène $Z = 8$, de l'hydrogène $Z = 1$

Masse molaire atomique du chlore : $35,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse molaire atomique de l'hydrogène : $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

couple HClO/ClO^- $\text{pK}_a = 7,5$; $K_{\text{eau}} = 10^{-14}$;

$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Dans la relation de Nernst, on prendra $RT/F \cdot \ln(10) = 0,059 \text{ V}$ à 298 K

Potentiels redox standard :

Couple	HClO/Cl^-	$\text{Cl}_2 (\text{aq})/\text{Cl}^-$	$\text{HClO}/\text{Cl}_2 (\text{aq})$	$\text{I}_2 (\text{aq})/\text{I}^-$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
E° à $\text{pH} = 0$	1,49 V	1,39 V	1,59 V	0,62 V	0,08 V

	$\text{HCl} (\text{g})$	$\text{Cl}_2 (\text{g})$	$\text{O}_2 (\text{g})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (298 \text{ K}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	- 92,34	0	0	- 241,94
$\Delta_f S^\circ (298 \text{ K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	186,77	223,06	205,1	188,82