

A. HALOGÈNES ET MOLÉCULES CHLORÉES

A-1. La famille des halogènes constitue la 17^{ème} colonne de la classification périodique.

A-1-1. Les atomes d'halogène ont 7 électrons de valence.

A-1-2. Cl : [Ne] 3s² 3p⁵A-1-3. n = 3 l = 1 m = 0, ±1 m_s = ± ½ .

A-1-4. L'électronégativité décroît quand on parcourt du haut vers le bas une colonne du tableau périodique. Par suite :

$$x_F = 4,0 \quad x_{Cl} = 3,0 \quad x_{Br} = 2,8 \quad x_I = 2,5 .$$

A-2.

A-2-1. $\text{H}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}\text{I} \Rightarrow \text{formule } \text{AX}_2\text{E}_2.$ A-2-2. Géométrie coudée (cf. H₂O) Voir représentation ci-dessus.

B. L'EAU DE CHLORE

B-1.

B-1-1. HOCl : n.o. = I Cl₂ : n.o. = 0 Cl⁻ : n.o. = -IB-1-2. 2 HOCl + 2 H₃O⁺ + 2 e⁻ ⇌ Cl₂ + 4 H₂O .B-1-3. Cl₂ + 2 e⁻ ⇌ 2 Cl⁻.B-2. Réaction de dismutation : Cl₂ + 2 H₂O ⇌ HOCl + Cl⁻ + H₃O⁺B-3. L'eau de chlore est acide puisque la réaction précédente génère des ions H₃O⁺.B-4. L'ajout de soude provoque un déplacement de l'équilibre de dismutation dans le sens direct puisque les ions HO⁻ introduits réagissent sur les ions H₃O⁺. On observe donc une augmentation de la concentration des ions Cl⁻.

B-5.

B-5-1. Couple HOCl / Cl₂ : $E_1 = E^\circ_{\text{HOCl/Cl}_2} + 0,03 \cdot \log \frac{(\text{HOCl})^2 (\text{H}_3\text{O}^+)^2}{(\text{Cl}_2)}$ B-5-2. Couple Cl₂ / Cl⁻ : $E_2 = E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} + 0,03 \cdot \log \frac{(\text{Cl}_2)}{(\text{Cl}^-)^2}$ B-6. Equilibre de dismutation : Cl₂ + 2 H₂O ⇌ HOCl + Cl⁻ + H₃O⁺

$$K^\circ = \frac{(\text{HOCl}) \cdot (\text{Cl}^-) \cdot (\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{Cl}_2)} = 10^{\frac{E_2^\circ - E_1^\circ}{0,06}} = 10^{\frac{E_2^\circ - E_1^\circ}{0,06}} = 10^{-\frac{10}{3}} \approx 10^{-\frac{10}{3}} \approx 4,6 \cdot 10^{-4}$$

B-7.

B-7-1. [Cl₂]_o = 0,01 mol.L⁻¹ [Cl₂]_{equ} = 1,38 · 10⁻³ mol.L⁻¹ Par suite :Or, suivant l'équilibre de dismutation, [HOCl]_{equ} = [Cl⁻]_{equ} = [H₃O⁺]_{equ} = [Cl₂]_o - [Cl₂]_{equ}Par suite : [HOCl]_{equ} = [Cl⁻]_{equ} = [H₃O⁺]_{equ} = 8,62 · 10⁻³ mol.L⁻¹

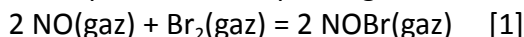
et enfin : pH ≈ 2,07

B-7-2. $E_1 = E^\circ_{\text{HOCl/Cl}_2} + 0,03 \cdot \log \frac{(\text{HOCl})^2 (\text{H}_3\text{O}^+)^2}{(\text{Cl}_2)} = 1,433 \text{ V}$ B-7-3. $E_2 = E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} + 0,03 \cdot \log \frac{(\text{Cl}_2)}{(\text{Cl}^-)^2} = 1,433 \text{ V}$

Remarque : On obtient la même valeur de potentiel pour les deux couples puisque le système est en équilibre : tous les couples présents dans un tel système ont le même potentiel.

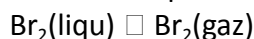
C. ÉQUILIBRE EN PHASE GAZEUSE D'UN COMPOSÉ HALOGÈNÉ

On étudie dans cette partie C l'équilibre [1], en phase gazeuse ci-dessous:



C-1. Enthalpie standard de formation du dibrome gazeux

C-1-1. L'état thermodynamiquement le plus stable pour le dibrome sous P° à 25 °C est l'état liquide. L'enthalpie standard de formation du dibrome gazeux se définit donc, à 25°C, comme étant l'enthalpie standard de la réaction :

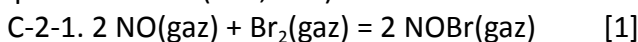


$$\text{C-1-2. } \Delta_f G^\circ(\text{Br}_{2(\text{gaz})}) = \Delta_f H^\circ(\text{Br}_{2(\text{gaz})}) - T \Delta_f S^\circ(\text{Br}_{2(\text{gaz})})$$

$$\Delta_f S^\circ(\text{Br}_{2(\text{gaz})}) = S^\circ_{\text{Br}_{2(\text{gaz})}} - S^\circ_{\text{Br}_{2(\text{liqu})}} = 93,05 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{Br}_{2(\text{gaz})}) &= \Delta_f G^\circ(\text{Br}_{2(\text{gaz})}) + T \Delta_f S^\circ(\text{Br}_{2(\text{gaz})}) = \\ &= 3134 + 298.93,05 = 30,87 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1} \end{aligned}$$

C-2. Équilibre à 25°C (298,15 K)



$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ_1 &= 2. \Delta_f G^\circ_{\text{NOBr}} - 2. \Delta_f G^\circ_{\text{NO}} - \Delta_f G^\circ_{\text{Br}_{2(\text{gaz})}} \\ &= -11 424 \text{ J.mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{C-2-2. } K^\circ_1 = e^{\frac{\Delta_r G^\circ_1}{RT}} \approx 100$$

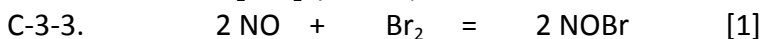
C-3. Équilibre à 333K

$$\text{C-3-1. } n_{1(\text{NO})} = P_1.V/RT = 4,81 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

$$n_{1\text{Br}_2} = m_{\text{Br}_2} / M_{\text{Br}_2} = 1,88 \cdot 10^{-3} \text{ mole.}$$

C-3-2. En notant n_2 la quantité totale de matière présente dans le réacteur dans l'état final, on obtient :

$$n_2 = P_2 V / RT = 5,94 \cdot 10^{-3} \text{ mole.}$$



$$\text{Etat initial : } \quad \begin{array}{ccccccc} 4,81 & & 1,88 & & 0 & & \text{mmol} \end{array}$$

$$\text{Etat d'équilibre } \begin{array}{ccccccc} 4,81 - 2\xi & & 1,88 - \xi & & 2\xi & & \text{mmol} \end{array}$$

Dans l'état d'équilibre, le récipient renferme donc $6,69 \cdot 10^{-3} - \xi$ mole de gaz, soit $5,94 \cdot 10^{-3}$ mole.

$$\text{On en déduit donc : } \xi = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

$$\text{et : } \quad n_{\text{NOBr}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \quad n_{\text{NO}} = 3,31 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \quad n_{\text{Br}_2} = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

C-3-4. L'application de la loi des gaz parfaits conduit alors à :

$$P_{\text{NOBr}} = 2075 \text{ Pa} \quad P_{\text{NO}} = 4582 \text{ Pa} \quad P_{\text{Br}_2} = 1564$$

$$\text{C-3-5. } K^\circ_1 = \frac{P_{\text{NOBr}}^2 P^\circ}{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{Br}_2} P^\circ} \approx 13,1$$

C-4. Enthalpie de la réaction

C-4-1. Pour la réaction (1), nous avons vu :

$$T = 298 \text{ K} \quad K^\circ_1 = 100$$

$$T = 333 \text{ K} \quad K^\circ_1 = 13,1$$

l'intégration, entre ces deux températures, de la loi de Van'tHoff (intégration effectuée en supposant que l'enthalpie standard de la réaction est indépendante de la température)

donne :
$$\ln \frac{K^{\circ}_1(333)}{K^{\circ}_1(298)} = \frac{\Delta_r H^{\circ}_1}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{333} \right) \quad \ln \frac{K^{\circ}_1(333)}{K^{\circ}_1(298)} = \frac{\Delta_r H^{\circ}_1}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{333} \right)$$

D'où : $\Delta_r H^{\circ}_1 = -47,91 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

C-4-2. $\Delta_r H^{\circ}_1 = 2 \cdot \Delta_f H^{\circ}_{\text{NOBr}} - 2 \cdot \Delta_f H^{\circ}_{\text{NO}} - \Delta_f H^{\circ}_{\text{Br}_2}$

d'où $\Delta_f H^{\circ}_{\text{NOBr}} \approx 81,85 \text{ kJ.mol}^{-1}$

D) ÉTUDE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DE L'IODURE D'ARGENT

D-I.

D-1-1. Structure type blende : maille cubique ; réseau cubique faces centrées (multiplicité 4).

Chaque motif est constitué d'un ion I^- et d'un ion Ag^+ . La position relative des ions

constitutifs du motif est : $\text{I}^- (0,0,0)$ $\text{Ag}^+ (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$

D-1-2. 4 motifs AgI, donc : 4 ions I^- et 4 ions Ag^+ .

D-1-3. Coordinence cation/anion = nombre d'anions en contact avec un cation dans le modèle sphère dure. Ici, la coordinence est 4/4 : Chaque ion est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par un ion de signe opposé.

D-1-4. La distance entre les noyaux d'un ion I^- et d'un ion Ag^+ est égale à $a \frac{\sqrt{3}}{4} \frac{\sqrt{3}}{4}$.

D'où : $a = \frac{\frac{4}{\sqrt{3}} \frac{4}{\sqrt{3}}}{\sqrt{3} \sqrt{3}} \cdot (r^+ + r^-)$.

D-1-5. $\rho = \frac{\frac{4 \cdot (M_{\text{Ag}} + M_{\text{I}})}{N \cdot (\frac{4}{\sqrt{3}}(r^+ + r^-))^3}}{\frac{4 \cdot (M_{\text{Ag}} + M_{\text{I}})}{N \cdot (\frac{4}{\sqrt{3}}(r^+ + r^-))^3}} \approx 3,166 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$.

D-2. En remplaçant les rayons ioniques de Ag^+ et I^- par les rayons covalents de l'argent et l'iode, on obtient : $\rho' \approx 6,654 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

D-3. En réalité la masse volumique de l'iodure d'argent est de 5710 kg.m^{-3} .

On constate donc que la masse volumique expérimentale a une valeur intermédiaire entre les deux valeurs précédentes. Toutefois, elle est plus proche de la valeur obtenue en supposant la liaison AgI covalente que de celle obtenue en la supposant ionique. On peut donc supposer que la liaison argent-iode est covalente mais assez fortement polarisée.