

CHIMIE**A propos du dichlore .**

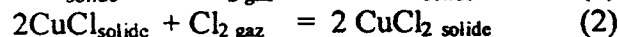
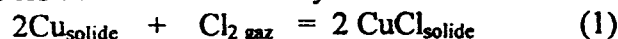
Les données nécessaires sont regroupées en fin de texte .

I - Le dichlore en phase sèche .**I-1) Préliminaires**

Pour un très grand nombre de réactions, on peut se contenter, sur un domaine limité de températures, de l'approximation d'Ellingham ; l'enthalpie libre standard de la réaction est alors fonction affine de T :

$$\Delta_r G^\circ = \alpha + \beta T . \quad \alpha \text{ et } \beta \text{ constantes .}$$

Montrer que cette approximation revient à considérer que l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction sont des constantes . Les calculer en fonction de α et β .

I-2) On étudie les deux réactions d'oxydation ci-dessous :

- Calculer numériquement les enthalpies standard de réaction $\Delta_r H^\circ_1$ et $\Delta_r H^\circ_2$ ainsi que les entropies standard de réaction $\Delta_r S^\circ_1$ et $\Delta_r S^\circ_2$.
- En déduire les expressions des enthalpies libres standard $\Delta_r G^\circ_1$ et $\Delta_r G^\circ_2$ en fonction de la température T .
- Quelle est la variance de chacun des équilibres précédents ? Que peut-on en déduire pour chacun d'eux ? Les deux équilibres peuvent-ils être établis simultanément ?

I-3) a) Tracer, pour chacun des systèmes (1) et (2), les courbes $RT \cdot \ln\left(\frac{p(\text{Cl}_{2\text{eq}})}{p^0}\right) = f(T)$

en se limitant à l'intervalle $[0^\circ\text{C} , 400^\circ\text{C}]$. $p(\text{Cl}_{2\text{eq}}$ est la pression à l'équilibre et Ln représente le logarithme népérien.

Echelle : 1 cm = 20 K et 1 cm = 10 kJ.mol⁻¹ . On obtient ainsi le diagramme I .

- Que signifie chacun des domaines ainsi délimités sur le diagramme I ? Justifiez votre réponse .

I-4) a) Ecrire le bilan (3) de dismutation d'une mole de chlorure de cuivre (I) CuCl .

- Exprimer la loi de variation de $\Delta_r G^\circ_3$ avec la température pour cette réaction .
- Discuter des conditions d'établissement de l'équilibre (3) à l'aide du diagramme I .
Quelle conclusion peut-on tirer quant à une éventuelle dismutation de CuCl solide ?

I-5) Du dichlore, sous une pression $P = 0,03$ bar, circule dans une canalisation en cuivre, la température est $t = 80^\circ\text{C}$.

- Placer le point correspondant sur le **diagramme I** .

b) La canalisation est-elle attaquée ? Si oui, décrire son évolution .

II - Le dichlore en phase aqueuse .

Les données nécessaires sont regroupées en fin de texte .

Les différentes expériences sont effectuées à 25°C .

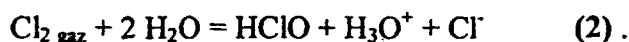
II-1) Le dichlore est un gaz relativement peu soluble dans l'eau . Pour évaluer sa solubilité, on fait barboter du dichlore gazeux sous la pression $p(\text{Cl}_2) = 1 \text{ bar}$ dans un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ d'eau pure, suffisamment longtemps pour que l'équilibre entre les phases aqueuse et gazeuse soit considéré comme atteint .

Soit l'équation chimique de la réaction de dissolution du dichlore gazeux dans l'eau:



- Exprimer l'enthalpie libre standard de la réaction (1) en fonction des potentiels chimiques standard μ^0 des 2 constituants Cl_2_{gaz} et Cl_2_{aq} . La calculer numériquement à l'aide des données fournies .
- En déduire la constante d'équilibre K^0_1 de cette réaction à 25°C .
- Calculer la concentration du dichlore dissous $[\text{Cl}_2_{\text{aq}}] = s_1$ en équilibre avec la phase gazeuse.
- Quelle quantité n_1 de dichlore gazeux a-t-on dissous dans le volume V_1 d'eau pure, du fait du bilan (1) ?

II-2) On observe que la solution d'eau de chlore obtenue en 1) est très acide . Cette acidité est due à la réaction de dismutation du dichlore dans l'eau :



- Calculer la constante d'équilibre K^0_2 de cette réaction.
- Calculer les concentrations des espèces chimiques formées par cette dismutation en supposant toujours que l'équilibre de dissolution du dichlore est installé .
- En déduire le pH de l'eau de chlore .
- Quelle quantité n_2 de dichlore gazeux a-t-on dissous dans le volume V_1 d'eau pure, du fait du bilan (2) ?
- Calculer la quantité totale de dichlore gazeux n_3 que l'on peut dissoudre dans le volume V_1 d'eau pure .

II-3) On dispose maintenant d'un volume $V_3 = 1,0 \text{ L}$ d'une solution aqueuse de nitrate d'argent à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, notée S_3 et dans laquelle on fait barboter le dichlore gazeux sous la pression $p(\text{Cl}_2) = 1 \text{ bar}$. On observe la formation d'un précipité blanc .

- Calculer le produit de solubilité K_s du chlorure d'argent .

- b) Ecrire le bilan de la réaction (3) observée et calculer sa constante d'équilibre K_3^0 .
- c) Calculer les concentrations à l'équilibre des espèces chimiques en solution.
- d) En déduire la solubilité totale s_3 du dichlore gazeux dans la solution S_3 ,

II-4) On dispose enfin d'une solution d'hydroxyde de sodium dans laquelle le dichlore gazeux se dismute en formant de l'eau de Javel dont l'espèce réactive est l'ion hypochlorite ClO^- .

- a) Donner l'équation-bilan (4) de cette dismutation en milieu basique.
- b) Calculer sa constante d'équilibre K_4^0 .
- c) En déduire un procédé simple de destruction du dichlore.

III - Cinétique de dismutation de l'hypochlorite.

En milieu basique et à température suffisante, on observe la dismutation non inversable de l'ion hypochlorite suivant le bilan :



III-1) Donner les structures de Lewis et les géométries des ions hypochlorite et chlorate ClO_3^- .

III-2) On réalise deux expériences à $\theta = 60^\circ\text{C}$ à des pH différents et pour des concentrations initiales différentes en hypochlorite notées $[\text{ClO}^-]_{0,1}$ et $[\text{ClO}^-]_{0,2}$.

Pour chacune d'elles, on suit l'évolution de la concentration en ion hypochlorite en fonction du temps t .

Première expérience :

$$[\text{ClO}^-]_{0,1} = 1,27 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-]_{0,1} = 0,260 \text{ mol.L}^{-1}$$

$10^{-3} t$ en s	1	3	10	20	40	100
$10^3 [\text{ClO}^-]$ en mol.L^{-1}	12,2	11,3	8,9	6,9	4,7	2,4

Deuxième expérience :

$$[\text{ClO}^-]_{0,2} = 2,71 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-]_{0,2} = 0,495 \text{ mol.L}^{-1}$$

$10^{-3} t$ en s	2	10	20	30	50	100
$10^3 [\text{ClO}^-]$ en mol.L^{-1}	23	14,3	9,7	7,4	5,0	2,7

- a) En supposant une loi de vitesse de la forme : $v = k [\text{OH}^-]^p [\text{ClO}^-]^q$, montrer que les deux séries de mesures sont compatibles avec un ordre partiel $q = 2$.
- b) En utilisant les deux séries de mesures, calculer l'ordre partiel p .
- c) En déduire la valeur de la constante de vitesse k à la température de l'expérience.

Données

- Tous les gaz sont supposés parfaits .
- Constante molaire des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$
- pression standard : $P^0 = 1 \text{ bar}$.
- $\frac{RT}{F} \cdot \text{Ln } 10 = 0,06 \text{ V}$ à 25°C .
- $\text{HClO} / \text{ClO}^-$ $\text{pK}_a = 7,5$
- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$
- enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et entropies standard S° .

	$\text{Cu}_{\text{solide}}$	$\text{CuCl}_{\text{solide}}$	$\text{CuCl}_2_{\text{solide}}$	Cl_2_{gaz}
$\Delta_f H^\circ \text{ kJ.mol}^{-1}$	0	-134,8	-205,9	0
$S^\circ \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$	33,5	87,0	113,0	221,8

- potentiels chimiques standard μ^0

	Cl^-_{aq}	Cl_2_{aq}	Cl_2_{gaz}	HClO_{aq}	$\text{H}_2\text{O}_{\text{liquide}}$	$\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}$	Ag^+_{aq}	$\text{AgCl}_{\text{solide}}$
$\mu^0 \text{ kJ.mol}^{-1}$	-131,3	+5,7	0	-80,9	-237,2	-237,2	+77,1	-109,8

- numéro atomique du chlore : $Z = 17$

Fin du problème de chimie.