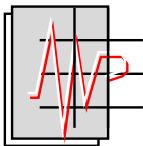


institut  
universitaire de  
technologie 1  
GRENOBLE 1



DÉPARTEMENT  
MESURES PHYSIQUES  
OPTION TECHNIQUES INSTRUMENTALES  
OPTION MATERIAUX ET CONTROLES PHYSICO-CIMIQUES

UNIVERSITÉ  
JOSEPH FOURIER  
SCIENCES. TECHNOLOGIE. MÉDECINE



|          |               |
|----------|---------------|
| Nom :    | Prénom :      |
| Groupe : | N° de place : |

---

# Contrôle de chimie N°1

Samedi 15 Février 2003

*Documents et calculatrices autorisés. Le sujet comporte 6 pages.  
Répondre dans l'espace laissé libre à la suite des questions.*

---

*(Dans cet exercice les solutions sont supposées idéales et les volumes de solutions additifs)*

Les propriétés aseptiques, fongicides, stérilisantes des solutions d'hypochlorite de sodium, leur pouvoir oxydant, font qu'elles sont utilisées quotidiennement dans de nombreux domaines comme la santé, l'hygiène ou le traitement des eaux.

Les solutions d'hypochlorite de sodium proviennent de la dissolution du dichlore  $\text{Cl}_2$  dans des solutions d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$ . Dans un premier temps on se propose de calculer, à  $25^\circ\text{C}$ , la solubilité du dichlore dans l'eau pure et la valeur du pH de la solution aqueuse obtenue.

a)- Le dichlore gazeux se dissout dans l'eau selon :



La constante de cet équilibre vaut  $K = 5,478 \times 10^{-2}$  à  $25^\circ\text{C}$ . En déduire la valeur de l'énergie potentielle chimique standard de formation du dichlore aqueux  $\mu_{\text{Cl}_2(\text{aq})}^0$  à cette température.  
Donnée :  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

**Réponse :** La relation qui lie le logarithme népérien de la constante d'équilibre aux énergies potentielle chimiques standard s'écrit dans ce cas :

$$\ln K = \frac{\mu_{\text{Cl}_2(\text{g})}^0 - \mu_{\text{Cl}_2(\text{aq})}^0}{RT} = -\frac{\mu_{\text{Cl}_2(\text{aq})}^0}{RT}$$

où  $\mu_{\text{Cl}_2(\text{g})}^0 = 0$  par convention et l'on obtient :

$$\mu_{\text{Cl}_2(\text{aq})}^0 = -RT \ln K = 8,314 \times 298,15 \times \ln(5,478 \times 10^{-2}) = 7200 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

---

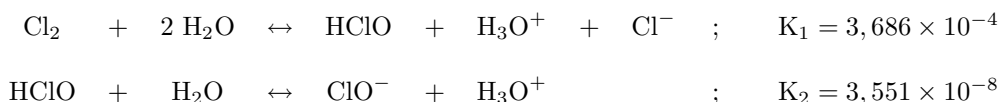
- b)- Que vaut la concentration du dichlore dissous  $c_{\text{Cl}_2}$  dans l'eau en équilibre avec du dichlore gazeux  $\text{Cl}_2(\text{g})$  à la pression partielle  $P_{\text{Cl}_2} = 0,96 \text{ bar}$  ?

**Réponse :**

$$K = \{c_{\text{Cl}_2}\} / \{P_{\text{Cl}_2}\} \Rightarrow c_{\text{Cl}_2} = K \{P_{\text{Cl}_2}\} c^0$$

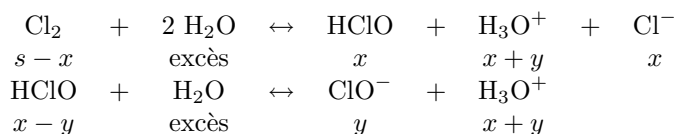
$$= 5,478 \times 10^{-2} \times 0,96 = 5,259 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

- c)- Le dichlore dissous est un gaz qui réagit avec l'eau selon :



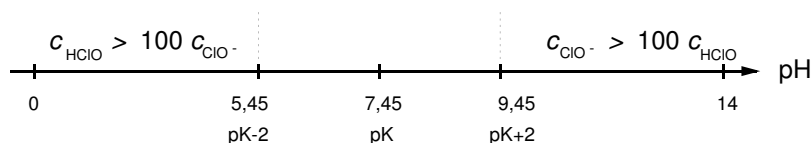
Les valeurs des constantes d'équilibre sont données à 25°C. On appelle  $s$  la solubilité du dichlore,  $x$  la concentration de dichlore dissous transformée en acide hypochloreux  $\text{HClO}$  et  $y$  la concentration d'acide hypochloreux  $\text{HClO}$  dissocié en ion  $\text{ClO}^-$ . Indiquer au-dessous des réactions ci-dessus les concentrations des différentes espèces en solution lorsque la solution aqueuse de dichlore est en équilibre avec le dichlore gazeux à la pression partielle  $P_{\text{Cl}_2}$ .

**Réponse :**



- d)- Donner dans le cas de l'acide hypochloreux  $\text{HClO}$  la relation qui lie le pH, le pK et les concentrations adimensionnelles des espèces  $\text{ClO}^-$  et  $\text{HClO}$ . Indiquer sur le diagramme ci-dessous la zone de pH dans laquelle l'espèce  $\text{HClO}$  est prédominante et au moins 100 fois plus concentrée que l'espèce  $\text{ClO}^-$ .

**Réponse :** De l'expression de la constante d'équilibre :  $K_2 = \{c_{\text{ClO}^-}\} \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} / \{c_{\text{HClO}}\}$  on déduit :  $\text{pH} = \text{pK}_2 + \lg(\{c_{\text{ClO}^-}\} / \{c_{\text{HClO}}\})$ . Lorsque  $c_{\text{ClO}^-} > 100 \times c_{\text{HClO}}$  alors  $\text{pH} > \text{pK}_2 + 2$  et lorsque  $c_{\text{HClO}} > 100 \times c_{\text{ClO}^-}$  alors  $\text{pH} < \text{pK}_2 - 2$



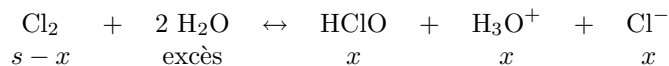
- e)- La dissolution du dichlore gazeux dans l'eau pure s'accompagnant d'une diminution de la valeur du pH initialement neutre de l'eau que peut-on dire de la dissociation de l'acide hypochloreux  $\text{HClO}$  formé ? Que peut-on en déduire pour le calcul de la valeur approchée du pH de l'eau en équilibre avec le dichlore gazeux à la pression partielle  $P_{\text{Cl}_2}$  ?

**Réponse :**

Le diagramme de prédominance précédemment tracé montre qu'en milieu acide  $c_{\text{HClO}} \gg c_{\text{ClO}^-}$  et l'acide hypochloreux  $\text{HClO}$  est très peu dissocié. La réaction de dismutation du dichlore en acide hypochloreux et chlorure est la réaction principale à partir de laquelle on effectue le calcul de la valeur approchée du pH.

- f)- Exprimer ce pH en fonction de la pression du dichlore  $P_{\text{Cl}_2}$  et calculer sa valeur approchée dans le cas où  $P_{\text{Cl}_2} = 0,96$  bar.

**Réponse :** La réaction :



est la réaction principale. Des expressions de  $K$  et  $K_1$  :

$$K = \{c_{\text{Cl}_2}\} / \{P_{\text{Cl}_2}\} \quad K_1 = \{c_{\text{HClO}}\} \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} \{c_{\text{Cl}^-}\} / (\{c_{\text{Cl}_2}\})$$

on déduit :

$$\{c_{\text{HClO}}\} \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} \{c_{\text{Cl}^-}\} = K K_1 \{P_{\text{Cl}_2}\}$$

et avec  $x = c_{\text{Cl}^-} \approx c_{\text{HClO}} \approx c_{\text{H}_3\text{O}^+}$  il vient :

$$\{x\}^3 = K K_1 \{P_{\text{Cl}_2}\} \Rightarrow \text{pH} = \frac{-\lg(K K_1 \{P_{\text{Cl}_2}\})}{3} = 1,571$$

- g)- Que vaut dans ces conditions la solubilité  $s$  du dichlore.

**Réponse :** La solubilité du dichlore qui a pour expression :

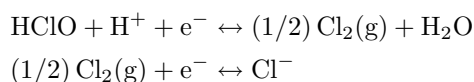
$$s = c_{\text{Cl}_2} + c_{\text{Cl}^-} = (K \{P_{\text{Cl}_2}\} + x) c^0$$

vaut :

$$s = 5,478 \times 10^{-2} \times 0,96 + 10^{-1,571} = 7,945 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

- h)- La dissolution du dichlore gazeux dans l'eau pure est une réaction d'oxydo-réduction qui met en jeu les couples  $\text{HClO}(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{g})$  et  $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})$ . Quel est le nombre d'oxydation de l'élément chlore dans les espèces de chacun de ces couples ? Établir l'expression du potentiel thermodynamique de chacun des deux couples.

**Réponse :** L'élément chlore est au degré d'oxydation (I) dans  $\text{HClO}$ , 0 dans  $\text{Cl}_2$  et (-I) dans  $\text{Cl}^-$ . Les équation électroniques correspondant aux deux couples redox s'écrivent :



Les solution étant supposées idéales les potentiels thermodynamiques des deux couples ont pour expression :

$$\begin{aligned} E_{\text{th}, \text{HClO}(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{g})} &= E_{\text{HClO}(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{g})}^0 + p \lg \frac{\{c_{\text{HClO}(\text{aq})}\} \{c_{\text{H}^+}\}}{\{P_{\text{Cl}_2}\}^{1/2}} \\ E_{\text{th}, \text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-} &= E_{\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-}^0 + p \lg \frac{\{P_{\text{Cl}_2}\}^{1/2}}{\{c_{\text{Cl}^-}\}} \end{aligned}$$

- i)- En déduire la relation qui lie les constantes d'équilibre  $K$  et  $K_1$  aux potentiels thermodynamiques standard  $E_{\text{HClO}(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{g})}^0$  et  $E_{\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})}^0$ .

**Réponse :** Les espèces de la solution étant en équilibre les tensions thermodynamiques des couples  $\text{HClO}(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{g})$  et  $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})$  sont égales :

$$E_{\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-}^0 + p \lg \frac{\{P_{\text{Cl}_2}\}^{1/2}}{\{c_{\text{Cl}^-}\}} = E_{\text{HClO}(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{g})}^0 + p \lg \frac{\{c_{\text{HClO}}\} \{c_{\text{H}^+}\}}{\{P_{\text{Cl}_2}\}^{1/2}}$$

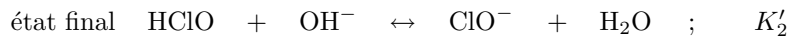
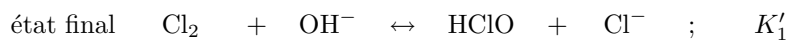
soit :

$$E_{\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-}^0 - E_{\text{HClO}/\text{Cl}_2(\text{g})}^0 = p \lg \frac{\{c_{\text{HClO}}\} \{c_{\text{H}^+}\} \{c_{\text{Cl}^-}\}}{\{P_{\text{Cl}_2}\}} = p \lg(K_1/K)$$

et il vient :

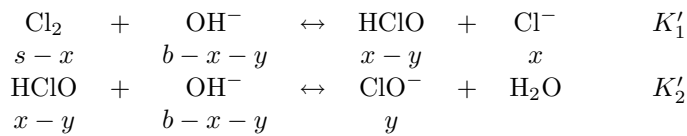
$$K_1/K = 10^{\frac{E_{\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-}^0 - E_{\text{HClO}/\text{Cl}_2(\text{g})}^0}{p}}$$

- j)- L'eau de javel est une solution d'hypochlorite et de chlorure de sodium produite en dissolvant du dichlore gazeux dans une solution de soude. Les réactions de dissolution du dichlore dissous et de neutralisation de l'acide hypochloreux formé s'écrivent :



On dissout du dichlore dans une solution de soude. La concentration initiales des espèces  $\text{Cl}_2(\text{aq})$  et  $\text{OH}^-$  étant respectivement égales à  $s$  et  $b$  indiquer au-dessous de chacune des réactions quelles sont les concentrations des différentes espèces à l'équilibre dans le cas où  $b > s$ . On appellera  $x$  la concentration de dichlore dissous transformée en acide hypochloreux  $\text{HClO}$  et  $y$  la concentration d'acide hypochloreux transformée en ion  $\text{ClO}^-$ .

**Réponse :**



- k)- Exprimer la constante d'équilibre  $K'_1$  en fonction de  $K_1$  puis la constante  $K'_2$  en fonction de  $K_2$ . Calculer leurs valeurs à 25°C. On utilisera la valeur  $K_e = 10^{-14}$ . Que peut-on en déduire pour les réactions de dissolution du dichlore dissous et de dissociation de l'acide hypochloreux formé ?

**Réponse :**

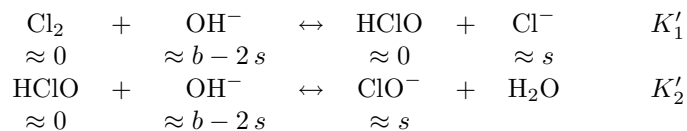
$$K'_1 = \frac{\{c_{\text{HClO}}\} \{c_{\text{Cl}^-}\}}{\{c_{\text{Cl}_2}\} \{c_{\text{OH}^-}\}} = \frac{\{c_{\text{HClO}}\} \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} \{c_{\text{Cl}^-}\}}{\{c_{\text{Cl}_2}\} K_e} = \frac{K_1}{K_e} = 3,686 \times 10^{10}$$

$$K'_2 = \frac{\{c_{\text{ClO}^-}\}}{\{c_{\text{HClO}}\} \{c_{\text{OH}^-}\}} = \frac{\{c_{\text{ClO}^-}\} \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}}{\{c_{\text{HClO}}\} K_e} = \frac{K_2}{K_e} = 3,551 \times 10^6$$

- l)- En déduire les valeurs des concentrations des différentes espèces en solution que l'on exprimera en fonction de  $s$ ,  $b$ ,  $K$ ,  $K'_1$ ,  $K'_2$  et du pH.

**Réponse :**

Les valeurs de  $K'_1$  et  $K'_2$  étant supérieures à  $10^3$  les réactions correspondantes peuvent être considérées comme quasi totales autrement dit quantitatives. Dans ces conditions :



On constate que  $\{c_{\text{Cl}^-}\} \approx s$  et  $\{c_{\text{ClO}^-}\} \approx s$ . Des expressions de  $K$ ,  $K'_1$  et  $K'_2$  on déduit :

$$\begin{aligned} K'_2 = \frac{\{c_{\text{ClO}^-}\}}{\{c_{\text{HClO}}\}\{c_{\text{OH}^-}\}} &\Rightarrow \{c_{\text{HClO}}\} = \frac{\{c_{\text{ClO}^-}\}}{K'_2\{c_{\text{OH}^-}\}} = \frac{s}{K'_2 \times 10^{(\text{pH}-14)}} \\ K'_1 = \frac{\{c_{\text{HClO}}\}\{c_{\text{Cl}^-}\}}{\{c_{\text{Cl}_2}\}\{c_{\text{OH}^-}\}} &\Rightarrow \{c_{\text{Cl}_2}\} = \frac{\{c_{\text{HClO}}\}\{c_{\text{Cl}^-}\}}{K'_1\{c_{\text{OH}^-}\}} = \frac{s^2}{K'_1 \times K'_2 \times 10^{2(14-\text{pH})}} \\ K = \frac{\{c_{\text{Cl}_2}\}}{\{P_{\text{Cl}_2}\}} &\Rightarrow \{P_{\text{Cl}_2}\} = \frac{s^2}{K \times K'_1 \times K'_2 \times 10^{2(\text{pH}-14)}} \end{aligned}$$

m)- L'eau de javel commercialisée en bidon a un pH égal à 11 et sa concentration en ion hypochlorite vaut  $0,156 \text{ mol L}^{-1}$ . Montrer que dans ces conditions  $c_{\text{ClO}^-} \approx c_{\text{Cl}^-}$ .

**Réponse :** La valeur du rapport  $c_{\text{ClO}^-}/c_{\text{HClO}}$  déduite de l'expression de  $K_2$  :

$$K_2 = \frac{\{c_{\text{ClO}^-}\}\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}}{\{c_{\text{HClO}}\}} \Rightarrow \frac{c_{\text{ClO}^-}}{c_{\text{HClO}}} = \frac{K_2}{\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}} = K_2 10^{\text{pH}} = 3,551 \times 10^3$$

montre qu'à cette valeur de pH l'acide hypochloreux est totalement dissocié. Dans ces conditions  $c_{\text{ClO}^-} \approx c_{\text{Cl}^-} = s$ .

n)- Calculer la pression partielle du dichlore dans l'air qui surmonte l'eau de javel dans le bidon. On admet que les comportements de la solution et des gaz sont idéals.

**Réponse :**

En utilisant la relation établie à la question l) il vient :

$$P_{\text{Cl}_2} = \frac{P^0 s^2}{K \times K'_1 \times K'_2 \times 10^{2(\text{pH}-14)}} = 3,394 \cdot 10^{-12} \text{ bar}$$

ce qui explique qu'à cette valeur de pH l'eau de javel n'ait pas l'odeur du dichlore.

o)- Anciennement la concentration de l'eau de javel était définie par son degré chlorimétrique  $\tau$ . Ce nombre sans dimension représentait le volume de dichlore, exprimé en litre, à une température de  $0^\circ\text{C}$  sous une pression de 1 bar, utilisé pour la préparation d'un litre d'eau de javel. À cette pression et à cette température le volume molaire du dichlore considéré comme un gaz idéal vaut  $V_M = 22,711 \text{ L}$ . Établir la relation qui lie la solubilité du dichlore dissous, somme des concentrations des espèces  $\text{Cl}_2(\text{aq})$ ,  $\text{HClO}$  et  $\text{ClO}^-$ , au degré chlorimétrique  $\tau$ .

**Réponse :**  $s = \{c_{\text{Cl}_2}\} + \{c_{\text{HClO}}\} + \{c_{\text{ClO}^-}\} = \tau/(V_M)$ .

p)- Actuellement la teneur en chlore de l'eau de javel est définie par le pourcentage de chlore actif  $p\%$ . Ce nombre sans dimension est la masse en grammes de dichlore dissous dans 100 g d'eau de javel. Un volume  $V$  d'eau de javel de masse 1 kg contient donc une masse de dichlore égale à  $1000 \times p\%$  grammes. Établir la relation qui lie la solubilité du dichlore au pourcentage de chlore actif  $p\%$  dans l'eau de javel. On appellera  $\rho$  la masse volumique exprimée indifféremment en  $\text{kg L}^{-1}$  ou en  $\text{g cm}^{-3}$  et  $M_{\text{Cl}_2}$  la masse molaire du dichlore exprimée en  $\text{g mol}^{-1}$ .

**Réponse :** Le nombre de moles de dichlore  $n_{\text{Cl}_2} = (1000 \times p\%) / M_{\text{Cl}_2}$  est contenu dans un volume égal à  $1/\rho$  litre et la concentration du chlore dans l'eau de javel vaut donc :

$$s = n_{\text{Cl}_2}/V = 1000 \times \rho \times p\% / M_{\text{Cl}_2}.$$

- q)- Quelle relation lie le pourcentage  $p\%$  de chlore actif d'une eau de javel à son degré chlorimétrique  $\tau$  ?

**Réponse :** Des deux relations précédentes on déduit que  $p\% = (\tau M_{Cl_2}) / (1000 \times \rho \times V_M)$

- r)- Les concentrations des solutions commerciales ont été modifiées en 2002 afin de préserver la sécurité des utilisateurs. Les doses recharges d'eau de javel concentré sont passées de 48°Chl à 9,6% de chlore actif. Que valait l'ancienne solubilité du dichlore dissous exprimée en  $\text{mol L}^{-1}$  des doses recharges d'eau de javel concentrées ?

**Réponse :** L'ancienne concentration des doses d'eau de javel valait :  $48/22,711 = 2,114 \text{ mol L}^{-1}$

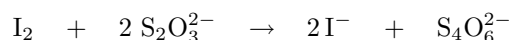
- s)- Que vaut la concentration actuelle du dichlore dissous dans les doses recharges d'eau de javel concentrés sachant que la masse volumique de l'eau de javel à 9,6% de chlore actif, soit 9,6 g de dichlore pour 100 g d'eau de javel, vaut  $1,162 \text{ g cm}^{-3}$  et la masse molaire du dichlore vaut  $M_{Cl_2} = 70,90 \text{ g mol}^{-1}$ .

**Réponse :** La concentration actuelle des doses de javel vaut :  $\frac{0,096 \times 1162}{70,90} = 1,573 \text{ mol L}^{-1}$

- t)- Le dosage des hypochlorites ou de l'acide hypochloreux s'effectue par un dosage indirect. On introduit de l'iode de potassium dans la solution d'hypochlorite qui est oxydé par les ions hypochlorite selon :



le diode formé est ensuite dosé par une solution étalon de thiosulfate de sodium selon :



quel devra être la concentration approchée de la solution thiosulfate de sodium nécessaire au dosage d'une eau de javel concentré contenant  $1,573 \text{ mol L}^{-1}$  que l'on dilue 100 fois avant dosage. La prise d'essai d'eau de javel diluée vaut  $20 \text{ cm}^3$  et on souhaite que le volume équivalent de solution de thiosulfate versé au cours du dosage soit voisin de  $20 \text{ cm}^3$ .

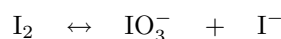
**Réponse :**

Une mole d'ion hypochlorite libère une mole de diode dosée par deux moles d'ion thiosulfate :  $n_{\text{ClO}^-} = n_{\text{I}_2} = n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}/2$  on en déduit que :

$$2c_{\text{ClO}^-}V_{\text{ClO}^-} = c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \Rightarrow c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 2c_{\text{ClO}^-}V_{\text{ClO}^-}/V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

et avec  $V_{\text{ClO}^-} = V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 20 \text{ cm}^3$  il vient :  $c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 2c_{\text{ClO}^-} = 3,142/100 = 3,142 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

- u)- Le dosage des hypochlorites ou de l'acide hypochloreux doit s'effectuer en milieu faiblement acide pour éviter la dismutation du diode formé sous forme d'ion iodate et iodure :



qui se produit lorsque le pH de la solution est supérieur à 7, et celle des ions thiosulfate en ion sulfate et soufre solide :



qui se produit lorsque le pH de la solution est acide est inférieur à 2. Équilibrer ces réactions de dismutation en utilisant les nombres d'oxydation des espèces réagissant.

**Réponse :**

