

PARTIE A

CHIMIE INORGANIQUE

Le chlore en chimie inorganique

Le sujet de chimie inorganique comporte **quatre parties indépendantes** consacrées à différentes formes du chlore en chimie inorganique et à l'étude thermodynamique d'une réaction impliquant des composés chlorés.

- l'élément chlore dans les espèces chimiques inorganiques
- l'étude d'une eau de chlore
- la détermination du titre d'une eau de Javel
- la réaction d'obtention du chlorure de vinyle par craquage du 1,2-dichloroéthane

Données à 25°C

Numéros atomiques : Oxygène : $Z = 8$ Soufre : $Z = 16$ Chlore : $Z = 17$

Masse molaire atomique du chlore : $35,45 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse molaire atomique de l'isotope ^{35}Cl : $34,97 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse molaire atomique de l'isotope ^{37}Cl : $36,97 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse molaire de l'iodure de potassium KI : 166 g.mol^{-1}

Masse molaire du chlorure de méthyle CH_3Cl : $50,45 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse molaire de l'air : $29,00 \text{ g.mol}^{-1}$

Pression de référence : $P^\circ = 1 \text{ bar}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Potentiels standard

| Couple | $\text{Cl}_{2(\text{aq})}/\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$ | $\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ | $\text{I}_3^{-}_{(\text{aq})}/\text{I}^{-}_{(\text{aq})}$ | $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ | $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ |
|--------------------|--|--|---|---|---|
| E°/V | 1,36 | 1,63 | 0,54 | 0,08 | 1,23 |

La notation $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ correspond au dichlore dissous sous forme moléculaire en solution aqueuse.

La notation $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ correspond au dichlore à l'état gazeux.

$$\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log(x)$$

Constante d'acidité

$$\text{p}K_a (\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{ClO}^{-}_{(\text{aq})}) = 7,5$$

Electronégativité selon l'échelle de Pauling

| Atome | H | O | Cl |
|-------------------|-----|-----|-----|
| Electronégativité | 2,1 | 3,5 | 3,0 |

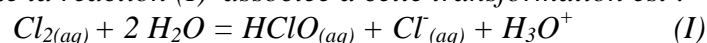
1. Le chlore dans les espèces chimiques inorganiques

- 1.1. Qu'est-ce qui caractérise l'élément chlore ?
- 1.2. Le chlore présente deux isotopes naturels : ^{35}Cl et ^{37}Cl .
- 1.2.1. Quelle est la composition du noyau de chacun de ces isotopes ?
- 1.2.2. Quelle est la proportion de ces deux isotopes dans le chlore naturel ?
- 1.3. Dans quelle(s) ressource(s) naturelle(s) et sous quelle forme trouve-t-on majoritairement l'élément chlore sur la Terre ?
- 1.4. Il est également présent dans l'atmosphère sous forme :
- d'acide chlorhydrique dû à, entre autres, la production de chlorure d'hydrogène par les volcans qui varie de 0,5 à 11 millions de tonnes par an ;
 - de chlorure de méthyle car, entre autres, des algues marines en libèrent 5 millions de tonnes par an.
- 1.4.1. Expliquer comment la présence d'acide chlorhydrique de l'atmosphère est liée aux rejets volcaniques.
- 1.4.2. Quelle est la valeur de la densité du chlorure de méthyle par rapport à l'air ? Que peut-on en déduire ?
- 1.5. Les molécules inorganiques et/ou les ions dans lesquels le chlore est au degré d'oxydation 0, +I, +V, +VII, n'existent pas à l'état naturel, mais sont synthétisés industriellement.
- 1.5.1. Pour chaque degré d'oxydation, donner la formule et le nom d'une entité chlorée.
- 1.5.2. Décrire un procédé industriel de fabrication du dichlore.
- 1.6. Commenter cette affirmation lue dans un article de presse : « Le chlore est toxique ».

2. Etude d'une eau de chlore

Lorsqu'on dissout du dichlore gazeux dans de l'eau pure, une partie du dichlore dissous réagit avec l'eau ; on obtient une solution aqueuse appelée « eau de chlore ».

L'équation chimique de la réaction (I) associée à cette transformation est :



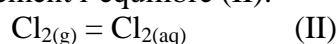
- 2.1. Monter qu'à 25°C la constante d'équilibre de la réaction (I) vaut $K^{\circ}_I = 3,16 \cdot 10^{-5}$.
- 2.2. On prélève un volume $E = 50 \text{ mL}$ d'une solution d'eau de chlore *fraîchement préparée* que l'on titre à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium dont la concentration molaire est $C_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ en suivant le dosage par pH-métrie. On obtient la courbe présentée en **annexe**.
- 2.2.1. Justifier qualitativement l'existence de 2 sauts de pH.
- 2.2.2. Donner les équations des réactions associées aux transformations mises en oeuvre pour des volumes versés :
- inférieurs à V_{e1} , V_{e1} volume obtenu à la première équivalence ;
 - compris entre V_{e1} et V_{e2} , V_{e2} volume obtenu à la seconde équivalence.
- 2.2.3. En déduire l'expression littérale de la concentration en ions oxonium H_3O^{+} dans la solution d'eau de chlore analysée et déterminer sa valeur.
- 2.2.4. En déduire l'expression littérale de la concentration en acide hypochloreux dans la solution d'eau de chlore analysée et déterminer sa valeur.
- 2.2.5. Déterminer la valeur de la concentration en dichlore dissous $[\text{Cl}_{2(aq)}]$ dans la solution d'eau de chlore analysée.

2.2.6. Montrer que l'on peut retrouver, par le calcul, en utilisant les équations écrites en 2.2.2, les valeurs du pH correspondant aux volumes de solution d'hydroxyde de sodium versés suivants : V_{e1} , $\frac{V_{e1} + V_{e2}}{2}$ et V_{e2} .

2.2.7. Pourquoi l'eau de chlore doit-elle être *fraîchement préparée* ?

2.2.8. Lorsque l'on veut recueillir du dichlore gazeux sur une cuve à eau, on recommande d'utiliser de l'eau salée. Justifier ce protocole expérimental.

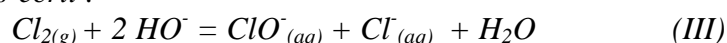
2.2.9. Lorsque l'on fait barboter du dichlore gazeux jusqu'à saturation de la solution aqueuse, on observe également l'équilibre (II):



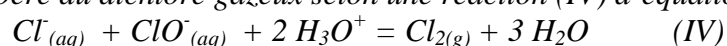
Pour dissoudre davantage de dichlore gazeux dans l'eau, faut-il se placer en milieu acide ou bien en milieu basique? La réponse devra être justifiée par un raisonnement qualitatif.

3. Détermination du titre d'une eau de Javel

L'eau de Javel, puissant agent nettoyant et désinfectant, doit ses propriétés à la présence de l'ion hypochlorite ClO^- qui est un oxydant très efficace et peu coûteux. Elle peut être préparée en faisant barboter du dichlore gazeux dans une solution d'hydroxyde de sodium. L'équation de la réaction (III) correspondante s'écrit :



Inversement, si on traite l'eau de Javel par une solution acide, par exemple de l'acide chlorhydrique, elle libère du dichlore gazeux selon une réaction (IV) d'équation :



L'expression de la concentration d'une eau de Javel est liée à l'exploitation de l'équation (IV).

Depuis 2001, en raison d'une homogénéisation au niveau européen, l'unité utilisée pour caractériser une eau de javel est le pourcentage de chlore actif (% Cl actif).

Cette expression d'origine anglo-saxonne représente la masse de dichlore (exprimée en g) susceptible d'être formée à partir de 100 g d'eau de Javel selon la réaction (IV).

On se propose ici de déterminer la concentration molaire et le pourcentage de chlore actif d'une eau de Javel commerciale.

3.1. Quelle est l'origine de l'expression *eau de Javel* ?

3.2. Quelle est la nature de la transformation correspondant à la réaction (IV) ? Justifier la réponse.

3.3. Dosage de l'eau de Javel

Réaction avec les ions iodure

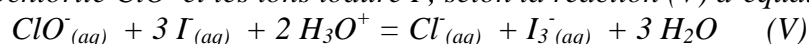
On dispose d'une eau de Javel notée (S) conditionnée en bidons.

On dilue dans un premier temps la solution (S) au $1/10^{\text{ème}}$: soit (S') la solution diluée obtenue.

Dans un erlenmeyer, on introduit :

- une prise d'essai $E' = 10 \text{ mL}$ de solution diluée (S') ;
- 40 mL de solution d'iodure de potassium à 100 g de KI par litre de solution (les ions iodure sont apportés en excès par rapport aux ions hypochlorite) ;
- environ 15 gouttes d'acide éthanoïque pur.

On observe l'apparition d'une coloration brune due à la formation d'ions triiodure par réaction entre les ions hypochlorite ClO^- et les ions iodure I^- , selon la réaction (V) d'équation :



Dosage des ions triiodure formés

Les ions triiodure formés sont titrés par une solution de thiosulfate de sodium de concentration C'_0 égale à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume versé à l'équivalence est $V'_e = 7,9 \text{ mL}$.

- 3.3.1. Donner l'équation (VI) de la réaction associée à cette transformation.
- 3.3.2. Comment repère-t-on expérimentalement l'équivalence ?
- 3.3.3. Etablir la relation liant la quantité de matière (en mol) d'ions thiosulfate versée à l'équivalence et la quantité initiale (en mol) d'ions hypochlorite dans la prise d'essai.
- 3.3.4. En déduire l'expression de la concentration molaire volumique C de la solution (S) d'eau de Javel **non diluée** en fonction de C'_0 , E' et V'_e . Déterminer sa valeur numérique.
- 3.3.5. Vérifier que l'iodure de potassium a été introduit en excès.
- 3.3.6. La masse volumique de la solution (S) d'eau de Javel est $\rho = 1,038 \text{ kg.L}^{-1}$. Déterminer le titre de l'eau de Javel dans les bidons, exprimé en pourcentage de chlore actif.

4. Réaction de synthèse du chlorure de vinyle à partir du 1,2-dichloroéthane

Le craquage du 1,2-dichloroéthane est effectué en phase gazeuse à une température de 800 K sous une pression totale constante égale à $P = 25 \text{ bar}$. L'équation de la réaction associée à cette transformation est :



A 800 K , la constante d'équilibre K° est égale à 550 .

Dans un réacteur initialement vide, on introduit une quantité de 1,2-dichloroéthane égale à n_0 mol.

- 4.1. Exprimer à l'aide d'un tableau d'avancement :
 - 4.1.1. Les quantités de matière de 1,2-dichloroéthane, chlorure d'hydrogène et chlorure de vinyle présentes à l'équilibre en fonction de n_0 et de l'avancement à l'équilibre ξ_{eq} .
 - 4.1.2. Les quantités de matière de 1,2-dichloroéthane, chlorure d'hydrogène et chlorure de vinyle présentes à l'équilibre en fonction de n_0 et du taux de conversion α_{eq} du 1,2-dichloroéthane à l'équilibre.
 - 4.1.3. Les pressions partielles de 1,2-dichloroéthane, chlorure d'hydrogène et chlorure de vinyle à l'équilibre en fonction du taux de conversion α_{eq} et de la pression totale P .
- 4.2. Déterminer la valeur du taux de conversion à l'équilibre α_{eq} .
- 4.3. Comment peut on augmenter le taux de conversion ?
- 4.4. Dans le procédé industriel utilisé pour le craquage du 1,2-dichloroéthane, le taux de conversion est maintenu égal à 55% . Que pouvez-vous en conclure ?
- 4.5. Le polychlorure de vinyle (PVC) peut être obtenu par polymérisation radicalaire du monomère en solution en utilisant comme initiateur (ou amorceur) des ions peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.
 - 4.5.1. Donner, en détaillant votre raisonnement, la structure de Lewis de l'ion peroxodisulfate sachant que cette structure contient une seule liaison peroxyde et pas de liaison disulfure S-S.
 - 4.5.2. Pourquoi utilise-t-on les ions peroxodisulfate comme initiateur lors d'une polymérisation radicalaire ?

Annexe

Dosage pH-métrique de 50 mL d'une solution d'eau de chlore par une solution d'hydroxyde de sodium à 0,100 mol/L

