

SESSION 2009

2nd concours

CHIMIE

École normale supérieure de Lyon

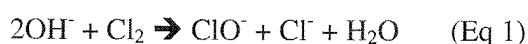
Durée : 3 heures

Ce livret comprend 4 pages numérotées de 1 à 4

L'usage de calculatrices électroniques de poche à alimentation autonome, non imprimantes et sans document d'accompagnement, est autorisé. Cependant, une seule calculatrice à la fois est admise sur la table ou le poste de travail, et aucun échange n'est autorisé entre les candidats.

C'est à la suite de la caractérisation du chlore en 1774 par le chimiste suédois Scheele que Claude Louis Berthollet utilise ses propriétés pour blanchir des toiles en 1777. La solution qu'il utilise est en fait une solution aqueuse d'ion hypochlorite (ClO^-). Le premier site de production de ce produit se situait dans un quartier de Paris appelé Javel ce qui a conduit à l'appellation eau de Javel. A partir de 1820, ses propriétés désinfectantes sont mises en évidence et continuent aujourd'hui d'être utilisées ainsi que pour le traitement de l'eau potable.

La production d'eau de Javel se fait suivant le bilan chimique suivant :



I. Description de l'eau de Javel

1. Pour chaque espèce chlorée hypochlorite (ClO^-), chlorate (ClO_3^-) et perchlorate (ClO_4^-) :

1.1 Dessiner la structure de Lewis en indiquant tous les doublets non liants.

1.2 Dessiner la structure VSEPR et donner la géométrie associée.

1.3 Préciser quelles peuvent être les formes mésomères dans chaque cas.

On rappelle les numéros atomiques : $Z_{\text{O}}=8$, $Z_{\text{Cl}}=17$.

2. Unités de concentrations.

Le degré chlorométrique ($^{\circ}\text{Cl}$) correspond à la quantité de dichlore gazeux ayant réagi avec la soude suivant le bilan de l'équation 1 (en conditions normales de pression et température) par litre de solution. Calculer la concentration des berlingots du commerce en ions ClO^- et Cl^- sachant que leur $^{\circ}\text{Cl}$ est de 9,6.

3. Acidité d'une solution d'acide hypochloreux.

3.1 Qu'est-ce qu'un acide de Brønsted ?

3.2 Qu'appelle-t-on un acide « fort » et un acide « faible » ?

3.3 On considère une solution d'acide hypochloreux ($\text{pK}_a=7,5$) de concentration C_0 . On note α le taux d'avancement de la réaction de l'acide avec l'eau conduisant à la base conjuguée.

3.3.1 Etablir l'équation-bilan de la réaction de l'acide hypochloreux avec l'eau (Eq. 2).

3.3.2 Etablir le tableau d'avancement. Les concentrations des différentes espèces présentes seront exprimées en fonction de C_0 et α .

3.4 Etablir l'équation-bilan de la réaction d'autoprotolyse de l'eau (Eq.3).

3.5 On exprimera la concentration en ions oxonium libérés par la réaction de l'acide hypochloreux avec l'eau (Eq. 2) par $[H_3O^+]_2$ et $[H_3O^+]_3$ pour les ions oxonium formés par la réaction d'autoprotolyse de l'eau (Eq. 3)

3.5.1 Exprimer les deux constantes d'équilibres des deux réactions K_a et K_e .

3.5.2 Exprimer la concentration d'acide hypochloreux $C_0(1-\alpha)$ à l'équilibre en fonction de K_a , α et $[H_3O^+]_3$.

3.5.3 Exprimer le rapport $\frac{K_e}{K_a}$ en fonction de α et $[H_3O^+]_3$.

3.5.4 Quelle est la valeur maximale que peut atteindre α ?

II. Production de l'eau de Javel

La production d'eau de Javel se fait suite à la réaction de la soude sur le dichlore qu'il est possible d'obtenir par électrolyse du chlorure de sodium. Or l'électrolyse du chlorure de sodium à 20% en masse en solution aqueuse peut mener, selon le procédé, à la fabrication de l'eau de Javel ou à la soude caustique. On donne : $E^\circ_{Cl_2/Cl^-} = 1,36V / ENH$,

$$E^\circ_{H^+/H_2} = 0V / ENH, E^\circ_{O_2/H_2O} = 1,23V / ENH$$

1. Quelles sont a priori les réactions qui vont se dérouler aux électrodes durant l'électrolyse ?
2. Le matériau constituant l'anode est tel qu'à sa surface l'oxydation de l'eau est lente alors que celle des chlorures est rapide, c'est-à-dire que la courbe intensité-potentiel d'oxydation de l'eau est décalée vers les potentiels positifs. Donner l'allure du diagramme intensité-potentiel permettant de justifier cette observation.
3. Dans la préparation de la soude, un diaphragme est placé entre les électrodes pour empêcher la réaction entre la soude et le dichlore. Dans la préparation de l'eau de Javel, on favorise au contraire ce phénomène en agitant la solution sans diaphragme. Schématiser l'ensemble des deux montages pour la synthèse de la soude caustique et de l'eau de Javel en précisant à chaque fois la polarité des électrodes, le sens du courant, les réactions aux électrodes et le bilan total de la réaction.
4. Calculer la quantité maximale d'eau de Javel produite lors de l'électrolyse de 100 mL de solution réalisée pendant une heure sous un courant de 1 mA ? Pourquoi le rendement n'est pas de 100% ?

On donne $F=96500 C$, $M_{Na}=23 g.mol^{-1}$, $M_{Cl}=35 g.mol^{-1}$.

5. La réaction de formation de l'eau de Javel est menée à basse température pour éviter la formation d'ions chlorate et d'ions perchlorate.

On donne : $E_{HClO/Cl^-}^{\circ} = 1,50V / ENH$, $E_{ClO_3^-/HClO}^{\circ} = 1,43V / ENH$, et

$$E_{ClO_4^-/ClO_3^-}^{\circ} = 1,19V / ENH .$$

5.1 Préciser dans chaque espèce, ainsi que pour le dichlore, le degré d'oxydation du Chlore.

5.2 Grâce aux potentiels redox standards fournis dans l'énoncé, proposer une explication pour l'apparition des chlorates et perchlorates dans le milieu réactionnel.

III. Réactivité

1. En milieu acide, l'eau de Javel est instable et conduit à la production de dichlore. Proposer une explication à ce phénomène à l'aide des potentiels redox précédents.

C'est une méthode de préparation de Cl_2 au laboratoire.

2. On fait réagir du dichlore sur du 1,2 diphényléthane. On forme ainsi deux produits avec le ratio : 8/92.

2.1 Représenter la formule semi-développée du 1,2 diphényléthane. Quels sont les isomères possibles ?

2.2 Dessiner les produits formés en vue de Newmann (forme décalée) en justifiant leur géométrie. Quel est le lien d'isomérisation qui les unit ?

2.3 Le même traitement avec du dibrome conduit au ratio 96/4, pour quelle raison ?