L'eau de Javel

Bac S 2008 Antilles-Guyane (ancien programme) · Exercice 3 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Quelle transformation subissent les ions chlorure lors de l'électrolyse ? Écrire la demi-équation associée.

Les ions chlorure Cl^- sont transformés en dichlore Cl_2 : ils cèdent des électrons, ils sont donc **oxydés**.

Oxydation : $2\,Cl^-\,(aq) = Cl_2\,(g) + 2\,e^-$

PIÈGE
Dans une oxydation, les électrons sont du côté des produits. Vérifier la conservation de l'élément chlore (coefficient 2) et de la charge (-2 de chaque côté).

1.2 Quel nom donne-t-on à l'électrode où a lieu cette transformation ?

L'électrode où se produit une oxydation est, par définition, l'anode.

Cette électrode est l'**anode**.

COMPRENDRE
Dans un électrolyseur, l'anode est reliée à la borne $+$ du générateur, alors que l'anode d'une pile est son pôle négatif. La définition, elle, ne change pas : anode = oxydation, cathode = réduction.

1.3 Déterminer la quantité n_e d'électrons nécessaire pour obtenir le dichlore voulu en 90 minutes, puis l'intensité I du courant, la transformation étant totale.

Données utiles $n(Cl_2) = 5{,}25 \times 10^{-1}$ mol ; $\Delta t = 90$ min ; $F = 9{,}65 \times 10^4$ C · mol^{-1}

D'après la demi-équation (1.1), la formation d'une mole de Cl_2 libère deux moles d'électrons :

$$n_e = 2\,n(Cl_2) = 2 \times 5{,}25 \times 10^{-1} = 1{,}05 \text{ mol}$$

La charge qui traverse l'électrolyseur s'écrit de deux façons : $Q = n_e\,F$ et $Q = I\,\Delta t$, donc

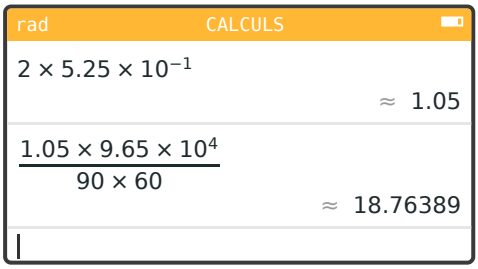
$$I = \frac{n_e\,F}{\Delta t} = \frac{1{,}05 \times 9{,}65 \times 10^4}{90 \times 60} = 18{,}8 \text{ A}$$

$n_e = 1{,}05$ mol et $I = 18{,}8$ A ≈ 19 A

PIÈGE
La durée doit être en secondes : $90 \times 60 = 5\,400$ s. Avec des minutes, on trouve une intensité 60 fois trop grande.

COMPRENDRE
Chiffres significatifs : les données en ont trois, la durée « 90 minutes » deux. On accepte $18{,}8$ A ; l'arrondi le plus rigoureux est 19 A.

À LA CALCULATRICE



2.1.1 Donner la définition d'un catalyseur.

Un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction sans figurer dans son équation : consommé puis régénéré, il se retrouve intact en fin de transformation.

Catalyseur : espèce qui accélère la réaction et qui est régénérée, donc absente de l'équation.

COMPRENDRE
Le catalyseur ne change pas l'état final : il permet seulement de l'atteindre plus vite. Ici, Co^{2+} et ClO^- sont dans la même phase : la catalyse est homogène.

2.1.2 Choisir, en justifiant, le lot de verrerie adapté à la préparation de $V_1 = 100$ mL de solution S_1 de concentration $c_1 = c_0/4$.

Lors d'une dilution, la quantité de soluté se conserve : $c_0\,V_0 = c_1\,V_1$, d'où le volume de solution S_0 à prélever :

$$V_0 = \frac{c_1\,V_1}{c_0} = \frac{V_1}{4} = \frac{100}{4} = 25{,}0\ \text{mL}$$

Une dilution précise demande de la verrerie jaugée : une pipette jaugée de 25,0 mL pour le prélèvement et une fiole jaugée de 100 mL pour la solution fille. Le becher sert à verser un peu de S_0 avant de pipeter.

Lot 4 : pipette jaugée de 25,0 mL, fiole jaugée de 100 mL, becher.

PIÈGE
Le lot 2 (pipette de 50,0 mL) dilue seulement deux fois. Les lots 1 et 3 contiennent une éprouvette graduée, trop peu précise pour préparer une solution de concentration connue.

2.2.1 Montrer que l'avancement x de la réaction, à une date quelconque, a pour expression $x = 5{,}0 \times 10^{-7}\,\Delta P$.

Données utiles $P_{\text{mes}} = P_0 + n(\text{O}_2)\,\dfrac{RT}{V_B}$; $V_B = 1{,}2$ L ; $T = 290$ K ; $R = 8{,}31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

D'après l'équation $2\,\text{ClO}^-\,(\text{aq}) = \text{O}_2\,(\text{g}) + 2\,\text{Cl}^-\,(\text{aq})$, le coefficient de O_2 vaut 1 et il n'y en a pas au départ : $n(\text{O}_2) = x$.

Donc $\Delta P = P_{\text{mes}} - P_0 = x\,\dfrac{RT}{V_B}$, soit $x = \dfrac{V_B}{RT}\,\Delta P$.

Avec $V_B = 1{,}2\ \text{L} = 1{,}2 \times 10^{-3}\ \text{m}^3$:

$$\frac{V_B}{RT} = \frac{1{,}2 \times 10^{-3}}{8{,}31 \times 290} = 5{,}0 \times 10^{-7}\ \text{mol}\cdot\text{Pa}^{-1}$$

$x = 5{,}0 \times 10^{-7}\,\Delta P$ (x en mol, ΔP en Pa) : c'est l'expression attendue.

PIÈGE
Dans la loi des gaz parfaits, le volume s'exprime en m^3 et la pression en Pa. Avec $V_B = 1{,}2$ en litres, le coefficient serait mille fois trop grand.

MÉTHODE
Le tableau d'évolution donne, à la date t : $n(\text{ClO}^-) = n_1 - 2x$, $n(\text{O}_2) = x$, $n(\text{Cl}^-) = 2x$. Ces trois expressions resservent à la question 3.3.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS
$\dfrac{1.2 \times 10^{-3}}{8.31 \times 290}$
$\approx 4.97946 \times 10^{-7}$

2.2.2 En faisant apparaître la construction nécessaire sur la courbe $\Delta P = f(t)$ de la figure 3, déterminer la valeur de l'avancement final x_f.

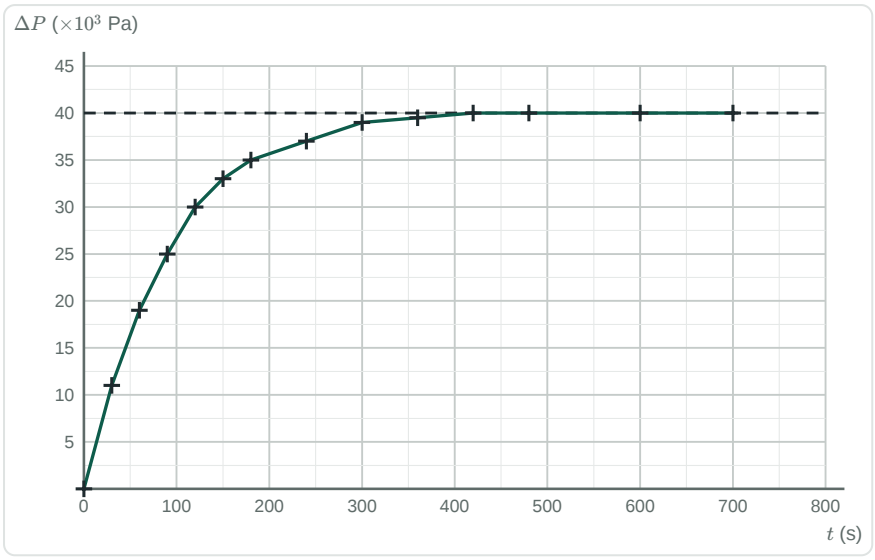
Aux grandes dates, la courbe atteint un palier : on trace l'asymptote horizontale et on lit $\Delta P_f = 40\,000$ Pa.

$x_f = 5{,}0 \times 10^{-7} \times \Delta P_f = 5{,}0 \times 10^{-7} \times 40\,000$

$x_f = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS
$5.0 \times 10^{-7} \times 40\,000$
≈ 0.02



2.2.2 · Figure 3 : asymptote horizontale (en tirets) donnant la variation de pression finale

2.2.3 Donner la définition du temps de demi-réaction. Déterminer sa valeur en faisant apparaître les constructions nécessaires sur la figure 3.

Données utiles $\Delta P_f = 40\,000$ Pa (2.2.2)

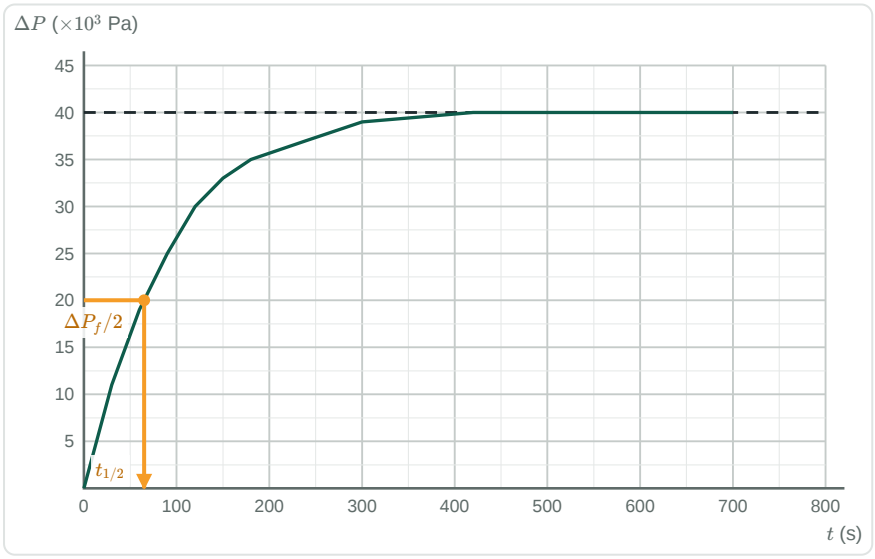
Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_f}{2}$.

Comme x est proportionnel à ΔP, cela correspond à $\Delta P = \dfrac{\Delta P_f}{2} = 20\,000$ Pa.

On trace l'horizontale d'ordonnée $20\,000$ Pa jusqu'à la courbe, puis on descend à la verticale sur l'axe des temps.

$t_{1/2} \approx 65$ s, soit environ une minute

PIÈGE
Le temps de demi-réaction n'est pas la moitié de la durée totale de la transformation. On le lit à partir de la moitié de l'ordonnée finale, jamais à partir de la moitié de l'axe des temps.



2.2.3 · Figure 3 : lecture du temps de demi-réaction

2.2.4 La vitesse volumique de réaction est $v_r = \frac{1}{V_1}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$. Préciser l'unité de v_r lorsque le volume est exprimé en litre.

x est en mol, t en s : $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ s'exprime en $\mathrm{mol \cdot s^{-1}}$. On divise par un volume en L.

v_r s'exprime en $\mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}$.

COMPRENDRE
Une dérivée $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ a l'unité du quotient $\frac{x}{t}$. Le volume qui intervient est celui de la solution, V_1, et non celui du ballon.

2.2.5 Déduire de l'expression précédente que $v_r = 5{,}0 \times 10^{-6}\,\frac{\mathrm{d}(\Delta P)}{\mathrm{d}t}$.

Données utiles $x = 5{,}0 \times 10^{-7}\,\Delta P$ (2.2.1) ; $V_1 = 100\ \mathrm{mL} = 0{,}100\ \mathrm{L}$

On remplace x par son expression ; le coefficient constant sort de la dérivée :

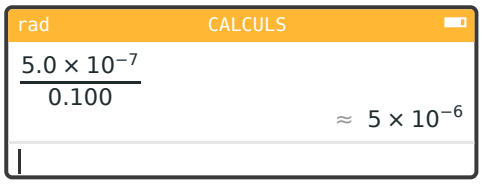
$$v_r = \frac{1}{V_1}\,\frac{\mathrm{d}\left(5{,}0 \times 10^{-7}\,\Delta P\right)}{\mathrm{d}t} = \frac{5{,}0 \times 10^{-7}}{V_1}\,\frac{\mathrm{d}(\Delta P)}{\mathrm{d}t}$$

$$\frac{5{,}0 \times 10^{-7}}{V_1} = \frac{5{,}0 \times 10^{-7}}{0{,}100} = 5{,}0 \times 10^{-6}$$

$v_r = 5{,}0 \times 10^{-6}\,\frac{\mathrm{d}(\Delta P)}{\mathrm{d}t}$: c'est l'expression attendue.

PIÈGE
Pour obtenir une vitesse en $\mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}$, V_1 doit être en litres : $0{,}100$ L, et non 100.

À LA CALCULATRICE



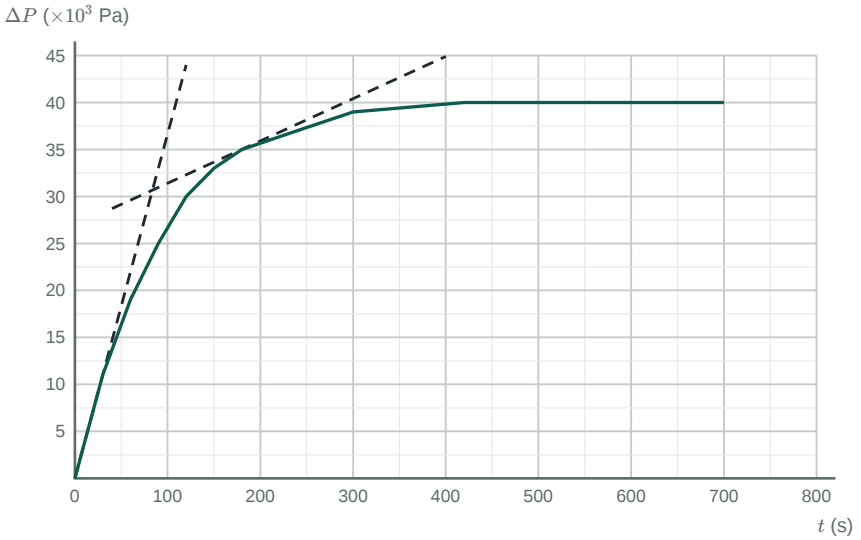
2.2.6 Comment évolue, qualitativement, la vitesse volumique de réaction au cours du temps ? Justifier à l'aide de la courbe de la figure 3.

D'après 2.2.5, v_r est proportionnelle à $\frac{\mathrm{d}(\Delta P)}{\mathrm{d}t}$, c'est-à-dire au coefficient directeur de la tangente à la courbe $\Delta P = f(t)$ à la date considérée.

Les tangentes sont de moins en moins inclinées quand t augmente, puis horizontales sur le palier.

La vitesse volumique de réaction **diminue** au cours du temps, jusqu'à s'annuler.

COMPRENDRE
La concentration du réactif $\mathrm{ClO^-}$ est un facteur cinétique : elle diminue au fil de la transformation, ce qui ralentit la réaction.



2.2.6 · Figure 3 : tangentes à $t = 0$ et à $t = 180$ s (en tirets), de moins en moins inclinées

3.1 Déterminer la concentration molaire c_0 en ions hypochlorite de l'eau de Javel contenue dans un berlingot. En déduire la concentration c_1 de la solution S_1.

Données utiles $n(Cl_2) = 2{,}10$ mol pour un litre d'eau de Javel à 48° ; $c_1 = c_0/4$

L'équation $Cl_2\,(g) + 2\,HO^-\,(aq) = ClO^-\,(aq) + Cl^-\,(aq) + H_2O\,(l)$ montre qu'une mole de Cl_2 consommée forme une mole de ClO^-. La transformation étant totale, un litre ($V = 1{,}00$ L) contient $n(ClO^-) = n(Cl_2) = 2{,}10$ mol :

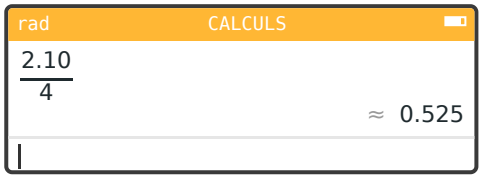
$$c_0 = \frac{n(ClO^-)}{V} = \frac{2{,}10}{1{,}00} = 2{,}10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_1 = \frac{c_0}{4} = \frac{2{,}10}{4} = 0{,}525 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\boxed{c_0 = 2{,}10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } c_1 = 0{,}525 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$

PIÈGE
Ne pas diviser par le volume du berlingot (250 mL) : la concentration ne dépend pas du volume prélevé. Le berlingot contient la solution concentrée à 48°, soit 2,10 mol par litre.

À LA CALCULATRICE



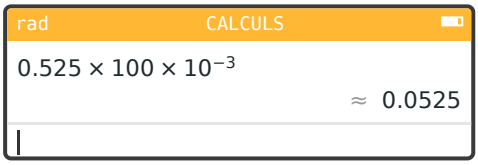
3.2 Calculer la quantité de matière n_1 des ions hypochlorite présents dans le volume $V_1 = 100$ mL de solution S_1.

Données utiles $c_1 = 0{,}525 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (3.1) ; $V_1 = 100$ mL

$$n_1 = c_1\,V_1 = 0{,}525 \times 100 \times 10^{-3}$$

$\boxed{n_1 = 5{,}25 \times 10^{-2} \text{ mol}}$

À LA CALCULATRICE



3.3 À l'aide de la figure 3 et de la relation de la question 2.2.1, déterminer la quantité de matière d'ions hypochlorite restant dans la solution après 10 minutes de décomposition.

Données utiles $n_1 = 5{,}25 \times 10^{-2}$ mol (3.2) ; $x = 5{,}0 \times 10^{-7}\,\Delta P$ (2.2.1)

À $t = 10 \text{ min} = 600$ s, on lit sur la figure 3 : $\Delta P = 40\,000$ Pa (palier).

$x = 5{,}0 \times 10^{-7} \times 40\,000 = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol

D'après l'équation, la réaction consomme $2x$ mol d'ions hypochlorite :

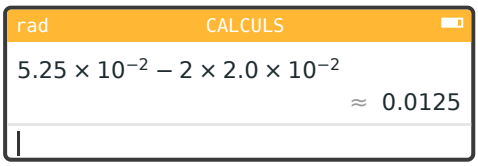
$n(ClO^-)_{\text{restant}} = n_1 - 2x = 5{,}25 \times 10^{-2} - 2 \times 2{,}0 \times 10^{-2} = 1{,}25 \times 10^{-2}$ mol

$\boxed{n(ClO^-)_{\text{restant}} \approx 1{,}3 \times 10^{-2} \text{ mol}}$

PIÈGE
Oublier le coefficient 2 de ClO^- et écrire $n_1 - x$: on trouverait $3{,}25 \times 10^{-2}$ mol.

COMPRENDRE
Le palier est atteint alors qu'il reste des ions ClO^- ($x_f = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol, inférieur à $\frac{n_1}{2} = 2{,}6 \times 10^{-2}$ mol). x n'est connu qu'au dixième de 10^{-2} mol, d'où l'arrondi à $1{,}3 \times 10^{-2}$ mol.

À LA CALCULATRICE



3.4 Conclure quant à l'importance d'utiliser rapidement l'eau de Javel concentrée après l'achat.

En dix minutes, la quantité d'ions hypochlorite passe de $5{,}25 \times 10^{-2}$ mol à $1{,}25 \times 10^{-2}$ mol : environ 76 % ont disparu. Cette rapidité est due au catalyseur Co^{2+}.

L'eau de Javel du commerce n'en contient pas : la même décomposition s'y produit, mais très lentement. Au fil des mois, la concentration en ClO^-, donc le pouvoir désinfectant, diminue. La concentration étant un facteur cinétique, la solution concentrée du berlingot est celle qui se dégrade le plus vite.

L'eau de Javel concentrée perd lentement ses ions ClO^- : il faut l'utiliser (ou la diluer) dans les trois mois pour qu'elle garde le titre annoncé.

PIÈGE

Ne pas conclure que l'eau de Javel se détruit en dix minutes : ce résultat vaut pour la solution additionnée d'ions cobalt. Sans catalyseur, la réaction est très lente, mais elle a lieu.

À LA CALCULATRICE

