Ne jamais mélanger eau de Javel et acide

Bac 2024 Asie Jour 1 · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 35**

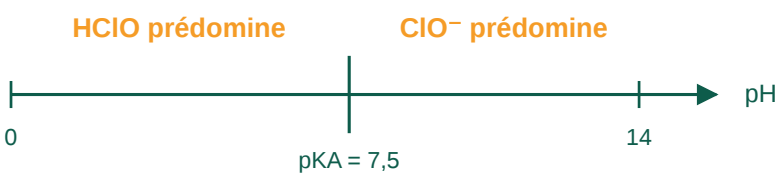
Q1 Représenter le diagramme de prédominance du couple $\mathrm{HClO/ClO^-}$.

Données utiles $pK_A(\mathrm{HClO/ClO^-}) = 7{,}5$

Sur un axe gradué en pH, la frontière est placée à $pH = pK_A = 7{,}5$: l'acide HClO prédomine en dessous, la base $\mathrm{ClO^-}$ au-dessus.

HClO prédomine pour $pH < 7{,}5$; $\mathrm{ClO^-}$ prédomine pour $pH > 7{,}5$.

MÉTHODE
L'acide est toujours du côté des pH faibles. À $pH = pK_A$, les deux espèces ont la même concentration.



Q1 · Diagramme de prédominance du couple HClO/ClO⁻

Q2 Indiquer l'espèce du couple $\mathrm{HClO/ClO^-}$ prédominante dans l'eau de Javel.

Données utiles pH de l'eau de Javel compris entre 11,5 et 12,5

Le pH de l'eau de Javel est supérieur à $pK_A = 7{,}5$: on se trouve dans le domaine de la base.

L'ion hypochlorite $\mathrm{ClO^-}$ prédomine dans l'eau de Javel.

Q3 Justifier que, dans la solution S_m, les ions hypochlorite ont presque tous été transformés en acide hypochloreux.

Données utiles $pH \approx 0$ dans S_m ; $pK_A = 7{,}5$

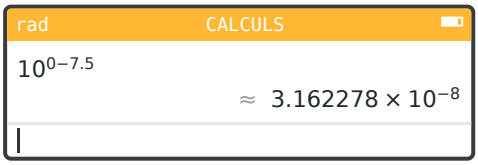
Dans S_m, $pH \approx 0$: cette valeur est très inférieure à $pK_A = 7{,}5$, donc HClO prédomine très largement.

En effet, $\dfrac{[\mathrm{ClO^-}]}{[\mathrm{HClO}]} = 10^{pH-pK_A} = 10^{-7{,}5} \approx 3 \times 10^{-8}$.

À $pH \approx 0$, $[\mathrm{ClO^-}] \ll [\mathrm{HClO}]$: les ions $\mathrm{ClO^-}$ ont quasiment tous été convertis en HClO.

COMPRENDRE
Les ions $\mathrm{H_3O^+}$ de l'acide chlorhydrique réagissent avec la base $\mathrm{ClO^-}$: $\mathrm{ClO^- + H_3O^+ \longrightarrow HClO + H_2O}$. C'est cette réaction acide-base qui fabrique HClO.

À LA CALCULATRICE



Q4 Écrire les demi-équations redox des couples $\mathrm{Cl_2/Cl^-}$ et $\mathrm{HClO/Cl_2}$ (en milieu acide).

Couple $\mathrm{Cl_2/Cl^-}$: $\mathrm{Cl_2\,(g) + 2\,e^- = 2\,Cl^-\,(aq)}$

Couple $\mathrm{HClO/Cl_2}$:
$\mathrm{2\,HClO\,(aq) + 2\,H^+\,(aq) + 2\,e^- = Cl_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l)}$

$\mathrm{Cl_2 + 2\,e^- = 2\,Cl^-}$ et $\mathrm{2\,HClO + 2\,H^+ + 2\,e^- = Cl_2 + 2\,H_2O}$

PIÈGE
Oublier le coefficient 2 devant HClO : il faut deux atomes de chlore pour former une molécule $\mathrm{Cl_2}$.

MÉTHODE
Dans l'ordre : équilibrer l'élément chlore, puis l'oxygène avec $\mathrm{H_2O}$, puis l'hydrogène avec $\mathrm{H^+}$, enfin les charges avec des électrons.

Q5 En déduire l'équation globale de la réaction des ions chlorure avec l'acide hypochloreux : $\mathrm{Cl^- + HClO + H_3O^+ \rightleftharpoons Cl_2 + 2\,H_2O}$.

$\mathrm{Cl^-}$ est oxydé et HClO est réduit. Les deux demi-équations échangent chacune 2 électrons ; on les additionne :

$$\mathrm{2\,Cl^- + 2\,HClO + 2\,H^+ \longrightarrow 2\,Cl_2 + 2\,H_2O}$$

On divise par 2 : $\mathrm{Cl^- + HClO + H^+ \longrightarrow Cl_2 + H_2O}$.

En solution aqueuse, $\mathrm{H^+}$ s'écrit $\mathrm{H_3O^+}$: on ajoute une molécule $\mathrm{H_2O}$ de chaque côté.

$\mathrm{Cl^-\,(aq) + HClO\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \rightleftharpoons Cl_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l)}$: c'est l'équation attendue.

COMPRENDRE
Le chlore passe de deux états différents ($\mathrm{Cl^-}$ et HClO) à un seul ($\mathrm{Cl_2}$). L'ion $\mathrm{H_3O^+}$ est un réactif : la réaction n'a lieu qu'en milieu très acide.

Q6 Montrer que la quantité de matière de dichlore $n_{\mathrm{Cl_2}}$ théoriquement produite par la transformation est 0,40 mol.

Données utiles $n_{\mathrm{HClO}} = 0{,}40$ mol ; transformation totale ; HClO réactif limitant

La transformation est totale et HClO est limitant : il est entièrement consommé.

D'après l'équation, une mole de HClO consommée forme une mole de $\mathrm{Cl_2}$:

$$n_{\mathrm{Cl_2}} = n_{\mathrm{HClO}}$$

$n_{\mathrm{Cl_2}} = 0{,}40$ mol, la valeur attendue.

PIÈGE
Ne pas diviser par 2 sous prétexte que $\mathrm{Cl_2}$ contient deux atomes de chlore : l'autre atome vient de l'ion $\mathrm{Cl^-}$. Seuls les nombres stœchiométriques comptent, ici 1 pour 1.

Q7 En utilisant le volume molaire, en déduire le volume $V_{\mathrm{Cl_2}}$ occupé par le dichlore théoriquement produit.

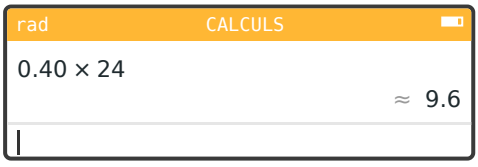
Données utiles $n_{\mathrm{Cl_2}} = 0{,}40$ mol (Q6) ; $V_m = 24\ \mathrm{L \cdot mol^{-1}}$

$$V_{\mathrm{Cl_2}} = n_{\mathrm{Cl_2}} \times V_m = 0{,}40 \times 24$$

$V_{\mathrm{Cl_2}} = 9{,}6$ L

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme chacune des deux données. Près de dix litres d'un gaz très toxique : le danger du mélange est réel.

À LA CALCULATRICE



Q8 Montrer que, d'après l'étiquette, la concentration C_a en ions oxonium dans la solution commerciale devrait être d'environ $7\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Données utiles $M(\mathrm{HCl}) = 36{,}5\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $w = 23\ \%$; $\rho = 1120{,}0\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$

Un volume V de solution a pour masse $m_{\text{solution}} = \rho V$ et contient $m_{\mathrm{HCl}} = w\,\rho\,V$ de chlorure d'hydrogène.

HCl est un acide fort, totalement dissocié : $n_{\mathrm{H_3O^+}} = n_{\mathrm{HCl}} = \dfrac{w\,\rho\,V}{M(\mathrm{HCl})}$, donc

$$C_a = \frac{n_{\mathrm{H_3O^+}}}{V} = \frac{w\,\rho}{M(\mathrm{HCl})} = \frac{0{,}23 \times 1120{,}0}{36{,}5}$$

$C_a = 7{,}1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, soit environ $7\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

PIÈGE
Laisser $w = 23$ dans le calcul au lieu de 0,23, ou oublier de dire que l'acide est fort : c'est ce qui permet d'écrire $[\mathrm{H_3O^+}] = C_{\mathrm{HCl}}$.

MÉTHODE
Sans formule littérale : 1 L de solution pèse 1120,0 g, dont 23 % de HCl, soit 257,6 g, c'est-à-dire $257{,}6 \div 36{,}5 = 7{,}1$ mol.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{0.23 \times 1120.0}{36.5} \approx 7.057534$$

Q9 Écrire l'équation support du titrage entre l'ion oxonium et l'ion hydroxyde.

$$H_3O^+(aq) + HO^-(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$

COMPRENDRE
Une réaction support de titrage est totale et rapide : on l'écrit avec une flèche simple. Les ions Na^+ et Cl^- sont spectateurs.

Q10 Calculer le volume de solution commerciale à prélever pour préparer 1,0 L de solution S.

Données utiles facteur de dilution $F = 500$; $V_{\text{fille}} = 1{,}0$ L

Lors d'une dilution, la quantité de matière de soluté se conserve :
$C_a\,V_{\text{mère}} = C_S\,V_{\text{fille}}$, avec $C_S = \dfrac{C_a}{F}$.

$$V_{\text{mère}} = \frac{V_{\text{fille}}}{F} = \frac{1{,}0}{500} = 2{,}0 \times 10^{-3}\ \text{L}$$

$V_{\text{mère}} = 2{,}0$ mL

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{1.0}{500} \approx 0.002$$

Q11 Proposer un protocole pour préparer 1 L de solution S en précisant la verrerie utilisée (nature et volume).

Données utiles $V_{\text{mère}} = 2{,}0$ mL (Q10)

Avec gants et lunettes :

- verser un peu de solution commerciale dans un bécher ;
- prélever 2,0 mL de cette solution avec une pipette jaugée de 2,0 mL munie d'une propipette ;
- les introduire dans une fiole jaugée de 1,0 L contenant déjà de l'eau distillée ;
- ajuster le niveau au trait de jauge avec de l'eau distillée, boucher et agiter pour homogénéiser.

Verrerie : pipette jaugée de 2,0 mL et fiole jaugée de 1,0 L.

PIÈGE
Citer une éprouvette ou un bécher pour mesurer les volumes : seule la verrerie jaugée est assez précise. La nature et le volume sont tous deux attendus.

COMPRENDRE
On verse l'acide concentré dans l'eau, jamais l'inverse : la dilution dégage de la chaleur et peut provoquer des projections.

Q12 Vérifier que la concentration en ions oxonium de la solution commerciale d'acide chlorhydrique est bien celle estimée à la question Q8.

Données utiles $C_b = 2{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_S = 20{,}0\ \text{mL}$; dilution d'un facteur 500 ; $C_a \approx 7{,}1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Q8)

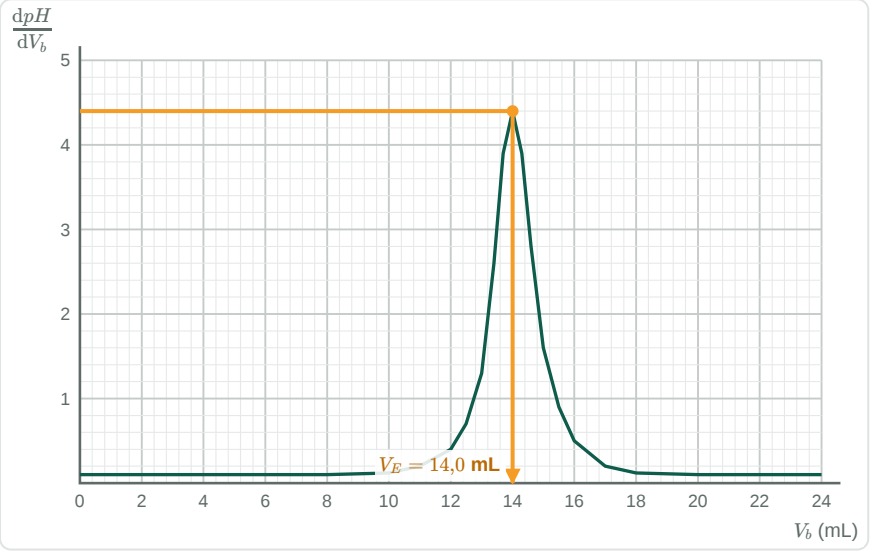
Volume à l'équivalence. L'équivalence correspond au maximum de la dérivée $\dfrac{\text{d}pH}{\text{d}V_b}$ (milieu du saut de pH). On lit sur le document 2 : $V_E = 14{,}0\ \text{mL}$.

Concentration de S. À l'équivalence, les ions H_3O^+ et HO^- sont en proportions stœchiométriques (1 pour 1) : $n_{\text{H}_3\text{O}^+}(\text{initial}) = n_{\text{HO}^-}(\text{versé})$, soit $C_S\,V_S = C_b\,V_E$.

$$C_S = \frac{C_b\,V_E}{V_S} = \frac{2{,}0 \times 10^{-2} \times 14{,}0}{20{,}0} = 1{,}4 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Solution commerciale. Elle est 500 fois plus concentrée : $C_a = 500 \times C_S = 500 \times 1{,}4 \times 10^{-2}$.

$C_a = 7{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: valeur en accord avec celle de l'étiquette ($7{,}1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, écart d'environ 1 %). L'acide n'est pas en cause.



Q12 · Dérivée du document 2 : son maximum repère l'équivalence

PIÈGE
Oublier le facteur 500 et comparer C_S à l'étiquette. Les volumes peuvent rester en mL dans le rapport V_E/V_S, à condition d'utiliser la même unité pour les deux.

MÉTHODE
Question ouverte : annoncer les étapes (lecture de V_E, relation à l'équivalence, dilution, comparaison). Une démarche claire rapporte des points même si le calcul n'aboutit pas.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{2.0 \times 10^{-2} \times 14.0}{20.0} \approx 0.014$

$500 \times 0.014 \approx 7$

$\dfrac{7.1 - 7.0}{7.1} \approx 0.01408451$

Q13 Définir le temps de demi-réaction et expliquer comment le mesurer dans le cas particulier de la courbe « 30 °C » du document 3.

Données utiles $C_0 = 0{,}40\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale.

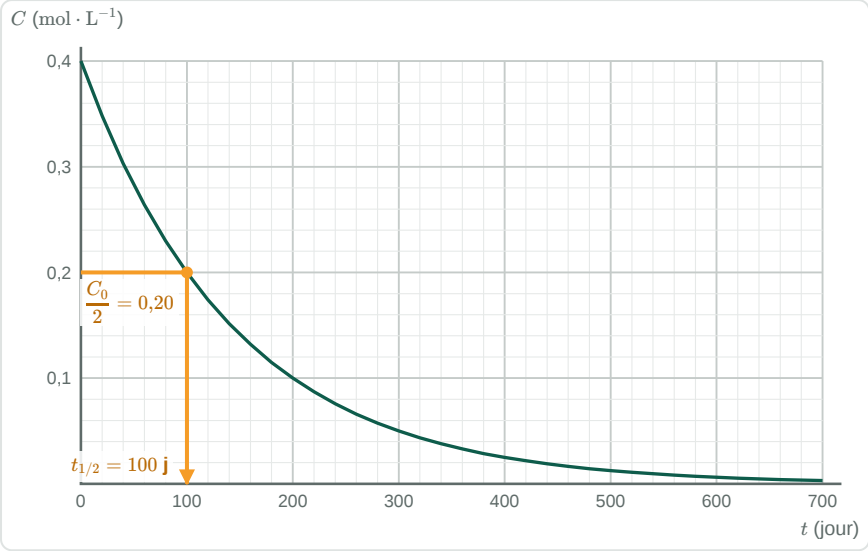
La transformation étant totale et ClO^- le seul réactif à disparaître, à $t_{1/2}$, la moitié des ions ClO^- a été consommée, donc $C(t_{1/2}) = \dfrac{C_0}{2} = 0{,}20\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Sur la courbe « 30 °C », on trace l'horizontale d'ordonnée $0{,}20\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; l'abscisse de son point d'intersection avec la courbe est $t_{1/2}$.

À 30 °C : $t_{1/2} \approx 100$ jours.

PIÈGE
Prendre la moitié de la durée totale de la réaction, ou lire la concentration à la moitié de l'axe des abscisses. C'est l'ordonnée que l'on divise par 2.

COMPRENDRE
L'équation du sujet comporte $2\,\text{H}_2\text{O}$ des deux côtés : elle se simplifie en $2\,\text{ClO}^- \longrightarrow 2\,\text{Cl}^- + \text{O}_2$. L'eau n'est donc pas consommée.



Q13 · Courbe « 30 °C » du document 3, avec la lecture de $t_{1/2}$

Q14 En utilisant le temps de demi-réaction, caractériser l'influence de la température sur la cinétique de la transformation étudiée en exploitant le document 3.

On lit, pour chaque courbe, l'abscisse du point d'ordonnée $0{,}20$ mol · L^{-1} :

- à 20 °C : $t_{1/2} \approx 170$ jours ;
- à 30 °C : $t_{1/2} \approx 100$ jours ;
- à 35 °C : $t_{1/2} \approx 80$ jours.

Plus la température est élevée, plus le temps de demi-réaction est court.

La température est un facteur cinétique : quand elle augmente, la dégradation des ions $\mathrm{ClO^-}$ est plus rapide.

MÉTHODE

Pour comparer des vitesses à partir de courbes, comparer les $t_{1/2}$ avec des valeurs lues : un $t_{1/2}$ plus petit signifie une transformation plus rapide.

Q15 Justifier la recommandation « à conserver au frais ».

À basse température, la réaction de dégradation des ions hypochlorite est plus lente (Q14) : la concentration en $\mathrm{ClO^-}$, espèce active de l'eau de Javel, diminue moins vite.

Au frais, l'eau de Javel garde plus longtemps ses propriétés antiseptiques.

Q16 Justifier que la conservation de la bouteille (ouverte depuis 18 mois, à 20 °C) peut expliquer la faible quantité de gaz produite lors de l'accident.

Données utiles $C_0 = 0{,}40\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_m = 24\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$; 1 L d'eau de Javel

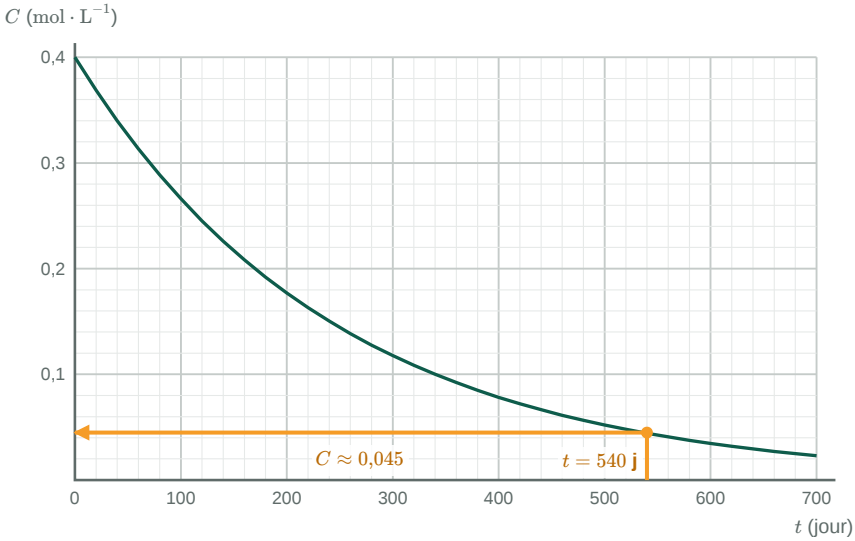
18 mois représentent environ $18 \times 30 = 540$ jours.

Sur la courbe « 20 °C » du document 3, à $t = 540$ jours, on lit $C \approx 0{,}045\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit environ 9 fois moins que C_0.

Le litre d'eau de Javel n'apporte plus que $0{,}045$ mol d'ions ClO^-, donc $0{,}045$ mol de HClO, le réactif limitant. Le volume de dichlore formé est au plus $0{,}045 \times 24 \approx 1{,}1$ L.

L'eau de Javel, dégradée, contenait environ 9 fois moins d'ions ClO^- : il s'est formé environ 1 L de Cl_2 au lieu de 9,6 L.

COMPRENDRE
La lecture est approximative (entre 0,04 et 0,05 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) : l'ordre de grandeur suffit pour conclure.



Q16 · Courbe « 20 °C » du document 3, lue à 18 mois

À LA CALCULATRICE

