

Session : 1

EPREUVE

Chimie inorganique

Durée : 2 h 00

Aucun document autorisé – calculatrice autorisée

**Synthèse et propriétés de l'eau de Javel**

Données :  $T = 298 \text{ K}$        $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$        $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$   
Pour les applications numériques :  $(RT \ln 10) / F = 0,06$  à  $298 \text{ K}$

Pb : 207 g/mol

N : 14 g/mol

O : 16 g/mol

HClO/Cl<sub>2</sub>       $E^{\circ}_1 = 1,63 \text{ V/ENH}$   
Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>       $E^{\circ}_2 = 1,36 \text{ V/ENH}$

HClO/ClO<sup>-</sup>       $pK_a = 7,5$   
PbCl<sub>2</sub>       $K_{s1} = 10^{-3,7}$   
Pb(OH)<sub>2</sub>       $K_{s2} = 10^{-15,6}$

$K_e = 10^{-14}$

L'Eau de Javel est constituée d'un mélange *équimolaire* d'hypochlorite de sodium (NaClO) et de chlorure de sodium. Elle est obtenue industriellement par barbotage de dichlore (gaz) dans une solution d'hydroxyde de sodium diluée. Le dichlore se *dismute* alors en ions chlorure et hypochlorite.

1 – Calculer le nombre d'oxydation du chlore dans Cl<sub>2</sub>, ClO<sup>-</sup>, HClO et Cl<sup>-</sup>. Au vu de ces valeurs, expliciter le terme de *dismutation*.

2 – Sur une échelle de pH, représenter les domaines de stabilité des espèces ClO<sup>-</sup> et HClO.

3 – Ecrire la réaction d'oxydoréduction se produisant lorsqu'on fait agir de l'acide hypochloreux HClO sur une solution de chlorure de sodium. Calculer la constante d'équilibre *K* de cette réaction. Que déduit-on de la valeur de cette constante *K* ?

4 – A partir de l'équilibre écrit en 3 expliquer pourquoi la dismutation du dichlore est favorisée (spontanée) en milieu basique. Pourquoi peut-il être dangereux d'acidifier de l'eau de Javel ?

5 – Comme tout oxydant, l'ion hypochlorite ainsi que l'acide hypochloreux ont des propriétés bactéricides.

5 –a Ecrire la demi réaction associée au couple  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$ .

5 –b Exprimer le potentiel du couple  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$  en fonction du pH et du potentiel standard  $E^\circ_3$  de ce couple dans le cas **d'une solution d'eau de Javel** et montrer que le pouvoir oxydant (donc bactéricide) de l'ion hypochlorite est une fonction décroissante du pH.

5 –c Exprimer le potentiel standard  $E^\circ_3$  en fonction de  $E^\circ_1$ ,  $E^\circ_2$  et du pKa du couple  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$ . Calculer  $E^\circ_3$ .

6 – La concentration en hypochlorite dans l'eau de Javel commerciale (conditionnement en berlingot) est de l'ordre de 1,4 mol/L.

6 –a Calculer le pH de l'eau de Javel commerciale.

6 –b A un litre d'une solution commerciale d'eau de Javel, on ajoute 10 mg de nitrate de plomb  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

6 –b1 Ecrire les équilibres de solubilité susceptibles de se produire (on considèrera que  $\text{Pb}(\text{ClO})_2$  et  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  sont très solubles)

6 –b2 Montrer qu'un seul de ces équilibres se produit effectivement.