

Diagramme potentiel-pH du chlore

L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$) et de chlorure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$), composé résiduel du processus de fabrication, en présence d'un excès de soude ($11,5 < \text{pH} < 12,5$). Sa composition varie en fonction du pH d'utilisation et du temps écoulé depuis sa fabrication.

Des espèces minoritaires chlorées (ClO_2^- et ClO_3^-) issues du processus de décomposition de l'eau de Javel peuvent être aussi présentes. La décomposition de l'eau de Javel en ion chlorate ClO_3^- est beaucoup plus rapide que l'oxydation de l'eau (d'un facteur 10, ce qui correspond approximativement à 95 % de la perte d'ions hypochlorite ClO^-). Les ions chlorate ClO_3^- présents dans le milieu ne possèdent aucune propriété bactéricide.

L'eau de Javel est commercialisée sous deux niveaux de dilution : à 2,6 % de chlore actif (masse volumique $\rho_1 = 1,03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et à 9,6 % de chlore actif (masse volumique $\rho_2 = 1,15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). On définit le pourcentage de chlore actif par la masse de dichlore formé (suite à une acidification du mélange équimolaire d'ions hypochlorite ClO^- et chlorure Cl^-) pour 100 g de solution.

Figure n°1 - Diagramme du chlore en trait plein pour les espèces : $\text{Cl}_{2(aq)}$, $\text{Cl}^-_{(aq)}$, $\text{ClO}^-_{(aq)}$ et $\text{HClO}_{(aq)}$. Sur une frontière, la concentration de chaque espèce dissoute est égale à $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Diagramme de l'eau en trait pointillé.

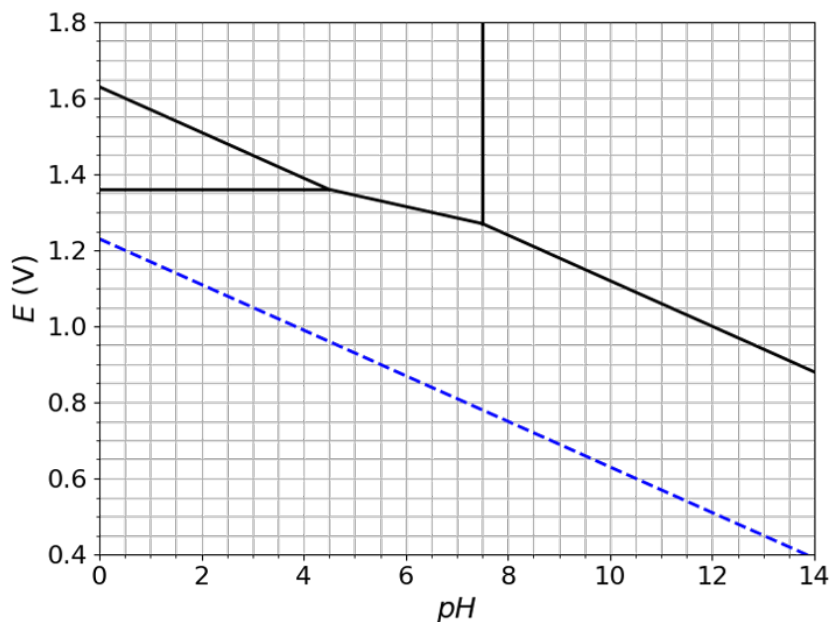
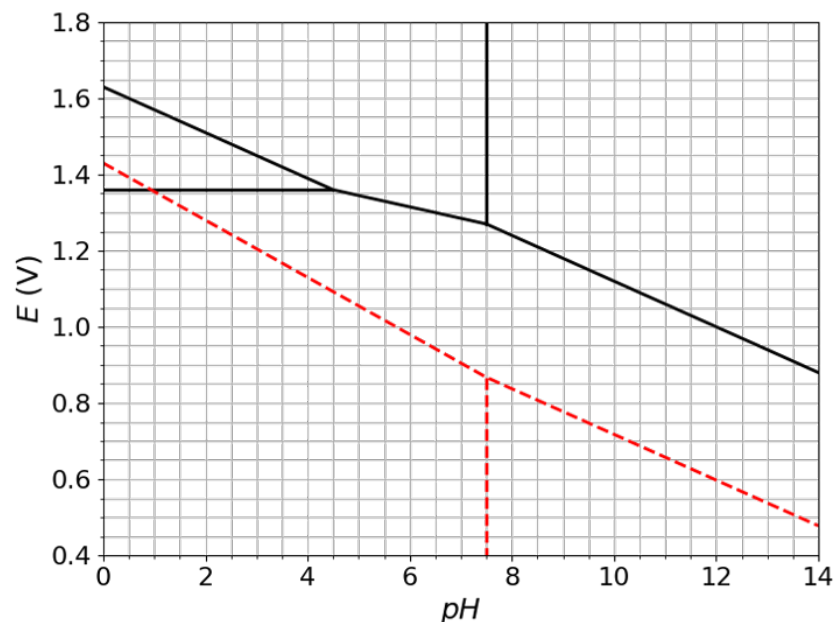


Figure n°2 - Diagramme du chlore de la figure n°1 en trait plein (donc sans l'ion ClO_3^-). Diagramme du chlore en trait pointillé pour les espèces : $\text{ClO}_3^-_{(aq)}$, $\text{ClO}^-_{(aq)}$ et $\text{HClO}_{(aq)}$, avec la même convention de tracé.



- 1) Attribuer chacun des domaines des diagrammes $E - \text{pH}$ à l'une des espèces chimiques prises en compte pour la construction de ces diagrammes.
- 2) Déterminer les coordonnées du point A. Que se passe-t-il au niveau de ce point ?
- 3) Préciser le principe de fabrication de l'eau de Javel à partir du dichlore $\text{Cl}_{2(g)}$. Écrire l'équation de la réaction mise en jeu pour une mole de dichlore.
- 4) Que se passe-t-il si on mélange de l'eau de Javel et de l'acide chlorhydrique ?
- 5) Calculer la concentration en ions ClO^- dans les solutions à 2,6 % et 9,6 %.
- 6) Expliquer pourquoi l'eau de Javel se décompose avec le temps. Écrire l'équation des deux réactions responsables de la décomposition des ions hypochlorite ClO^- et déterminer les constantes d'équilibre associées.

Données :

$$E_1^\circ = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$$

$$E_3^\circ = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

$$E_2^\circ = E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = 1,63 \text{ V}$$

$$M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$E_3^\circ = E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = 1,73 \text{ V}$$

$$E_4^\circ = E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{ClO}^-) = 1,32 \text{ V}$$



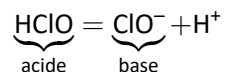
Correction

Correction

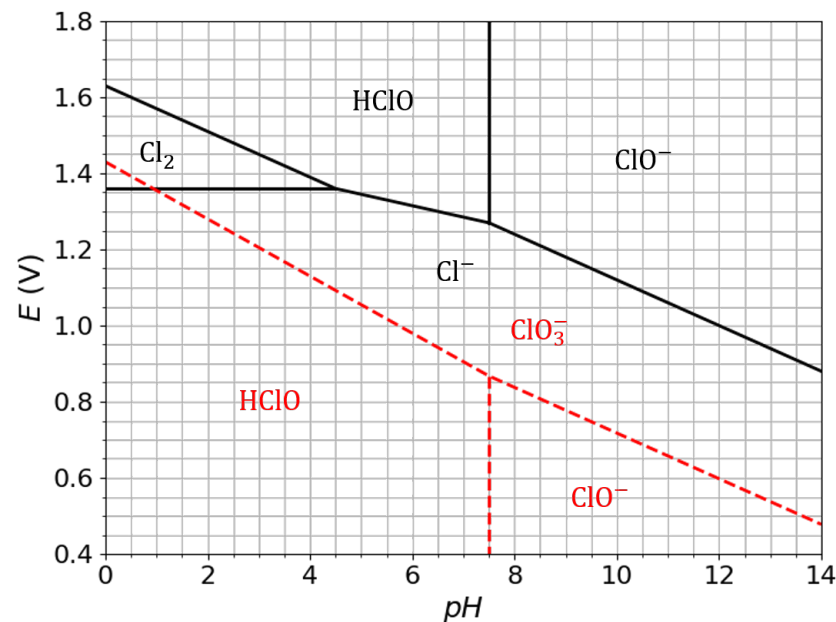
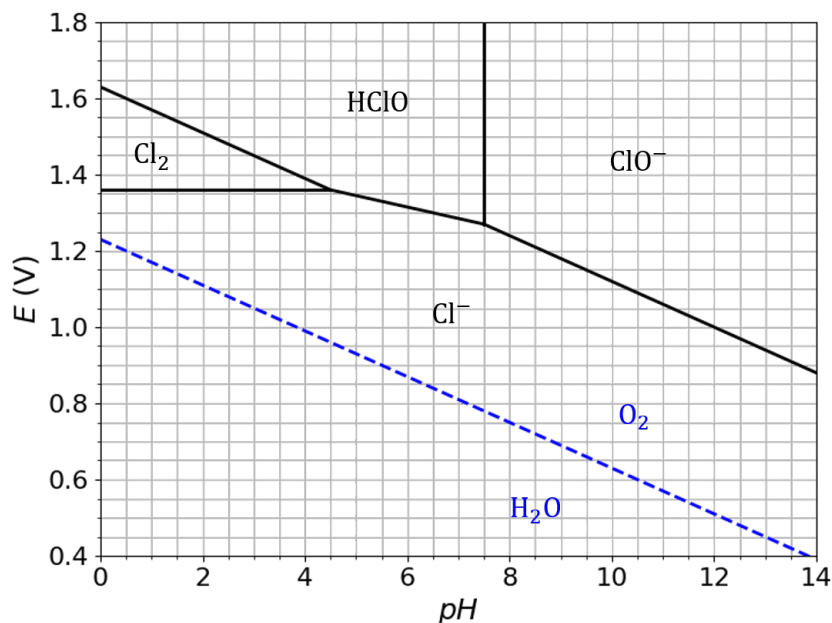
1) On commence par classer les espèces par *do* :

$$\left\{ \begin{array}{l} do(\text{Cl}) = -1 \rightarrow \text{Cl}^- \\ do(\text{Cl}) = 0 \rightarrow \text{Cl}_2 \\ do(\text{Cl}) = +1 \rightarrow \text{HClO}, \text{ClO}^- \\ do(\text{Cl}) = +V \rightarrow \text{ClO}_3^- \end{array} \right.$$

Pour les espèces de même *do*, on repère les acides et les bases :



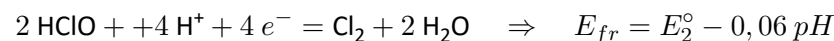
On en déduit :



2) On se place sur la frontière entre Cl₂ et Cl⁻. Étant donné que la convention de tracé est de 1,0 mol·L⁻¹ pour chaque espèce dissoute.



On se place sur la frontière entre HClO et Cl₂.



On détermine la position du point A en trouvant le point d'intersection de ces deux droites.

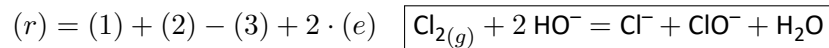
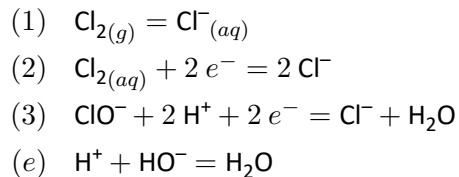
$$\boxed{\text{pH}_A = 4.5 \quad \text{et} \quad E_A = 1,36 \text{ V}}$$

Si on change le *pH* de la solution afin de traverser le point A, on observe :

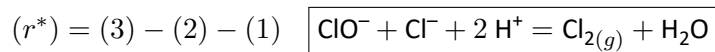
- une dismutation de Cl₂ en HClO et Cl⁻ si on basicifie le milieu ;
- une médimutation de HClO et Cl⁻ en Cl₂ si on acidifie le milieu.

3) En faisant barboter du dichlore gazeux Cl_{2(g)} dans une solution de soude HO⁻, donc en milieu fortement basique, le dichlore passe en solution aqueuse Cl_{2(aq)} puis se

dismute en HClO et Cl⁻. Réactions :



4) Il s'agit de la série de transformation inverse. L'ion ClO⁻ va se transformer en HClO, qui va médiamuter avec Cl⁻ (si $pH < pH_A$). Le dichlore aqueux va ensuite se transformer en dichlore gazeux.



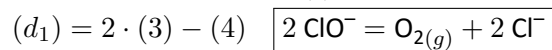
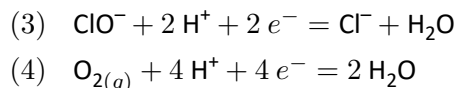
5) Compte tenu de l'équation bilan (r^*), la quantité de matière de dichlore libérable par la solution est égale à la quantité de matière qu'elle contient en ClO⁻ et en Cl⁻. La quantité de matière associée au pourcentage de chlore actif p vaut :

$$n = \frac{p \times 100 \text{ g}}{M_{\text{Cl}_2}}$$

Or les 100 g de solution occupent un volume $V = \frac{100 \text{ g}}{\rho}$, d'où :

$$[\text{Cl}^-] = \boxed{[\text{ClO}^-] = \frac{n}{V} = \frac{p\rho}{2 M_{\text{Cl}}}} \Rightarrow \begin{cases} [\text{Cl}^-]_1 = 0,38 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{Cl}^-]_2 = 1,55 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

6) On constate sur le diagramme figure n°1 que les ions ClO⁻ sont incompatibles avec l'eau. L'équation bilan de la réaction, qui forme du dioxygène, s'écrit :

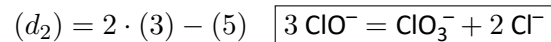
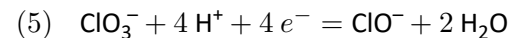
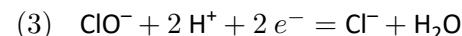


La constante d'équilibre vaut :

$$\boxed{K_{d_1} = 10^{\frac{4}{0,06} (E_3^\circ - E_4^\circ)} = 10^{33,3}}$$

Mais cette réaction est très lente (comme dit dans l'énoncé).

Par ailleurs, le diagramme figure n°2 montre que les ions ClO⁻ sont instables car incompatibles avec eux-mêmes. On écrit donc la réaction de dismutation de ClO⁻ en Cl⁻ et ClO₃⁻.



La constante d'équilibre vaut :

$$\boxed{K_{d_2} = 10^{\frac{4}{0,06} (E_3^\circ - E_4^\circ)} = 10^{27,3}}$$