

Exercice

# Exercice V-8:

# Etude du comportement de l'eau de Javel et de quelques oxydants en solution aqueuse

L'eau de Javel est une solution d'hypochlorite de sodium, (NaClO) et de chlorure de sodium, (NaCl). Sur une bouteille d'eau de Javel commerciale, est inscrite la recommandation suivante : Au contact d'un acide ou de détartrants, dégage un gaz toxique.

- 1- Donner la configuration électronique du chlore Cl et de l'oxygène O.
- **2-** Donner la structure de Lewis de l'ion hypochlorite. Préciser les nombres d'oxydations des éléments chlore et oxygène dans l'ion.
- **3-** HClO/ClO est un couple acido-basique, de pKa = 7,5. Donner les domaines de prédominance de chacune des espèces de ces espèces.
- **4-** Quel est le gaz formé en milieu acide ? Ecrire la réaction et calculer sa constante pour une solution de pH = 1.
- 5- Ecrire la réaction possible de transformation des ions hypochlorites sur l'eau en milieu basique.
- 6- Pourquoi peut-on conserver de l'eau de javel ?
  L'ozone est un puissant oxydant utilisé en chimie organique, notamment pour l'oxydation des alcènes.
- **7-** Comment produit-on de l'ozone industriellement ?
- **8-** Quel est le nombre d'oxydation de chacun des atomes d'oxygène de la molécule d'ozone O3 ? Préciser la structure de Lewis de l'ozone.

Page 1 Claude ANI ES © EduKlub S.A.



Exercice

**9-** Equilibrer la demi-équation électronique :

$$O_3 + e^- \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} O_2$$

Justifier cette équation à partir des n.o. des différents atomes d'oxygène considérés.

- **10-** Ecrire l'équation-bilan de l'action de l'ozone sur une solution d'acide chlorhydrique. En calculer sa constante.
- 11- On souhaite dans cette question étudier la stabilité de l'eau oxygénée, solution aqueuse d'hydroperoxyde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
  - **a-** Déterminer la valeur du potentiel standard  $E^{\circ}$  (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O).
  - **b-** Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces  $H_2O_2$ ,  $O_2$ , et  $H_2O$  pour  $[H_2O_2]_{lim} = 0,1$  mol. $L^{-1}$ ,  $P(O_2) = 0,2$  bar et pH = 0.
  - *c* Le peroxyde d'hydrogène est-il stable en solution ? Sinon, écrire l'équation-bilan de sa dismutation et calculer sa constante d'équilibre. Commenter le résultat obtenu.
- 12- Les solutions de permanganate de potassium sont usuellement utilisées en milieu acide pour oxyder des alcools en cétone ou acide carboxylique. Il existe néanmoins différents réducteurs conjugués du permanganate.
  - *a* Déterminer la valeur du potentiel standard  $E^{\circ}(MnO_4^{-}/Mn^{2+})$ .
  - **b-** On mélange 10 mL de solution de sulfate de manganèse et 10 mL de solution de permanganate de potassium toutes deux à  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Déterminer la composition finale de la solution obtenue et la masse de solide formé à pH = 0.
- 13- Dans cette question, on se propose d'étudier le fonctionnement d'une pile, schématisée par :

Les solutions des deux compartiments ont le même volume V = 50 mL.

a- Déterminer le potentiel initial de chacune des électrodes; en déduire la polarité de la pile et
 l'équation-bilan de sa réaction de fonctionnement.

Page 2 Claude ANI ES © EduKlub S.A.



Exercice

**b-** Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus et la quantité d'électricité qui a traversé le circuit.

#### Données:

Numéros atomiques

Potentiels standard (en V):

$$\begin{split} E^{\circ}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-}) &= 1,36 \; ; \; E^{\circ} \; (\text{HClO/Cl}_2) = 1,56 \; ; \; E^{\circ} \; (\text{O}_3(g) \, / \, \text{O}_2(g) \, ) = 2,08 \; \text{V}; \\ E^{\circ} \; (\text{O}_2 \, / \, \text{H}_2\text{O}_2) &= 0,68 \; \text{V}; \; E^{\circ} \; (\text{O}_2 \, / \, \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \; \text{V} \; ; \\ E^{\circ} \; (\text{MnO}_4 \, / \, \text{MnO}_2) &= 1,70 \; \text{V} \; ; \; E^{\circ} \; (\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \; \text{V} \\ E^{\circ\prime}(\text{Hg}^{2+}/\, \, \text{Hg}_2^{2+} \, ) &= 0,91 \; \text{V}; \; E^{\circ}(\text{Sn}^{4+}/\, \, \text{Sn}^{2+} \, ) = 0,15 \; \text{V} \end{split}$$

Valeur numérique

$$\frac{298.\text{R.ln}(10)}{\text{F}}$$
 = 0,06 V

Page 3 Claude ANI ES © EduKlub S.A.



Exercice

## Correction:

1- La configuration électronique du chlore Cl et de l'oxygène O est :

O 
$$(Z = 8) : 1s^2 2s^2 2p^4$$
  
C1  $(Z = 17) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ 

On applique les règles de construction ou *Aufbau* :

- *règle de Klechkowsky* : remplissage selon l'énergie croissante des orbitales atomiques selon n+l et à mêmes valeurs de n+l selon n croissant ;
- *règle d'exclusion de Pauli*: 2 électrons doivent être décrits par la donnée de 4 nombres quantiques, n, l, m et m<sub>s</sub>, dont au moins 1 diffère par sa valeur, soit au plus 2 électrons par orbitale atomique à spin antiparallèle;
- règle de Hund : la configuration électronique la plus stable est à spin maximum.
- **2-** La structure de Lewis de l'ion hypochlorite ClO est :



Attribution des électrons des liaisons à l'élément le plus électronégatif Calcul du nombre d'oxydation

Structure de Lewis de l'ion hypochlorite et nombre d'oxydation

Le chlore étant moins électronégatif que l'oxygène, les électrons de la liaison Cl-O sont formellement attribués à l'élément oxygène. Ce dernier a alors 4 doublets autour de lui, pour être neutre, il ne lui faut que 6 électrons de valence, il porte donc une charge négative –2, son nombre d'oxydation est donc de (-II). Le chlore a par conséquent 3 doublets d'électrons, pour e^tre neutre, il lui faut 7 électrons de valence, il porte donc une charge positive, +1, son nombre d'oxydation est de (+I).

On vérifie que :

 $\sum$  n.o. × nbre d'éléments = ch *arg* e globale de l'édifice nbre d'éléments

Page 4 Claude ANIES © EduKlub S.A.