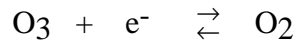


**Exercice V-8 :*****Etude du comportement de l'eau de Javel
et de quelques oxydants en solution aqueuse***

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 $\text{pK}_a = 7,5$. 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 $\text{pH} = 1$.
- 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 O_3 ?
Préciser la structure de Lewis de l'ozone.

- 9- Equilibrer la demi-équation électronique :



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.

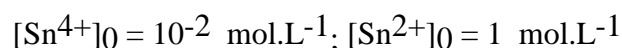
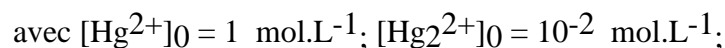
- 11- On souhaite dans cette question étudier la stabilité de l'eau oxygénée, solution aqueuse d'hydroperoxyde H_2O_2 .

- a- Déterminer la valeur du potentiel standard $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O})$.
- b- Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces H_2O_2 , O_2 , et H_2O pour $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{lim}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $P(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$ et $\text{pH} = 0$.
- 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 $E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})$.
- 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 $\text{pH} = 0$.

- 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 $V = 50 \text{ mL}$.

- 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.



- 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

C : 6 ; N : 7 ; O : 8 ; Cl : 17

Potentiels standard (en V) :

$$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 ; E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = 1,56 ; E^\circ(\text{O}_3(\text{g})/\text{O}_2(\text{g})) = 2,08 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V} ; E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1,70 \text{ V} ; E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$$

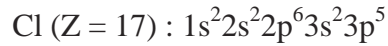
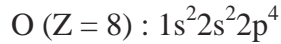
$$E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 \text{ V} ; E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$$

Valeur numérique

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

Correction :

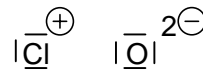
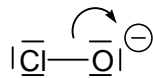
1- La configuration électronique du chlore Cl et de l'oxygène O est :



On applique les règles de construction ou *Aufbau* :

- **règle de Klechkowsky** : remplissage selon l'énergie croissante des orbitales atomiques selon $n+1$ et à mêmes valeurs de $n+1$ 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_s , 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 être 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 :

$$\sum_{\text{nbre d'éléments}} \text{n.o.} \times \text{nbre d'éléments} = \text{charge globale de l'édifice}$$