

QUELQUES ASPECTS DE LA CHIMIE DES HALOGÈNES

Les halogènes sont omniprésents dans notre quotidien car ils entrent dans la constitution de très nombreux produits qui sont utilisés dans pratiquement tous les domaines : matières plastiques (PVC), produits phytosanitaires, solvant (détachant), produits pour extincteur, traitement de l'eau (désinfection), etc. De plus, les halogénures sont indispensables pour le corps humain et, pour cette raison, certains sont additionnés dans des produits courants : sel de table iodé, dentifrice fluoré. Les sels d'halogénures sont aussi très utilisés dans d'autres domaines : le chlorure de sodium pour l'alimentation, le salage des routes, l'industrie du chlore, le chlorure de calcium comme agent desséchant, le bromure d'argent pour la photographie argentique, etc.

Dans ce sujet nous allons aborder quelques aspects de la chimie des halogènes en étudiant, dans la partie A, les atomes d'halogènes et la molécule d'acide hypochloreux. Cette molécule présente dans l'eau de chlore permet la désinfection de l'eau ; les propriétés de l'eau de chlore seront étudiées dans la partie B. À cause de ces très nombreuses utilisations, les halogènes se retrouvent aussi présents dans de nombreux polluants des eaux ou de l'air. Par exemple, les hydrocarbures chlorofluorés interviennent dans la décomposition de l'ozone stratosphérique et dans l'effet de serre. La compréhension des réactions en phase gaz, telle que celle étudiée dans la partie C, est importante pour l'étude des pollutions et la dépollution. Nous terminerons ce tour d'horizon par l'étude d'un sel contenant un halogénure (partie D).

B. L'EAU DE CHLORE

Données spécifiques à la partie B

- Électronégativité de l'oxygène (échelle de Pauling) : 3,5.
- Électronégativité du chlore (échelle de Pauling) : 3,0.
- Potentiel standard du couple $\text{HOCl} / \text{Cl}_2$: $E_1^\circ = 1,595 \text{ V}$.
- Potentiel standard du couple $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$: $E_2^\circ = 1,395 \text{ V}$.
- $\ln(10) RT/F = 0,06 \text{ V}$ à 25°C .
- L'activité des espèces en solution aqueuse sera assimilée à leur concentration exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Activité du solvant : $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$.
- Toutes les équations bilan des réactions chimiques seront écrites en respectant les règles de l'UICPA : les coefficients stœchiométriques sont des nombres entiers qui n'admettent pas de diviseur commun.
- Les réactions d'oxydo-réduction en phase aqueuse seront écrites en faisant intervenir exclusivement H_2O et H_3O^+ (elles ne feront donc apparaître ni H^+ ni HO^-).

Une eau de chlore est obtenue par dissolution de dichlore gazeux dans de l'eau déminéralisée. Le pouvoir de désinfection de cette eau est dû à la présence de composés oxydants en solution. Une analyse de la solution indique que les trois espèces Cl_2 , HOCl , Cl^- sont présentes à des concentrations comparables.

B-1.

B-1-1. Indiquer le nombre d'oxydation du chlore dans les trois composés ci-dessus (Cl_2 , HOCl , Cl^-).

B-1-2. Écrire la demi-équation électronique du couple $\text{HOCl} / \text{Cl}_2$.

B-1-3. Écrire la demi-équation électronique du couple $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$.

- B-2.** Justifier la présence d'acide hypochloreux et de chlorure dans l'eau de chlore en écrivant l'équation bilan de la réaction associée. Comment appelle-t-on ce type de réaction ?
- B-3.** En déduire si l'eau de chlore est acide, basique ou neutre.
- B-4.** Dans quel sens évolue la concentration en chlorure lorsqu'on ajoute un peu de soude (Na^+ ; HO^-) dans l'eau de chlore ? Justifier votre réponse.
- B-5.** Donner l'expression littérale :
- B-5-1. Du potentiel d'électrode E_1 du couple $\text{HOCl} / \text{Cl}_2$.
- B-5-2. Du potentiel d'électrode E_2 du couple $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$.
- B-6.** Déterminer l'expression littérale et la valeur numérique de la constante d'équilibre de la réaction mentionnée à la question B-2.
- B-7.** 1 litre d'eau de chlore est préparé en solubilisant 0,01 mole de dichlore gazeux. On considère qu'après cette préparation il n'y a plus d'échange entre la phase liquide et la phase gaz et que la concentration en dichlore de cette solution est : $[\text{Cl}_2] = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- B-7-1. Calculer le pH de cette solution.
- B-7-2. Déterminer la valeur numérique du potentiel E_1 .
- B-7-3. Déterminer la valeur numérique du potentiel E_2 .

(Extrait de CCP, concours MP, 2009)

Bonnes Vacances

