

ⵜⴰⴷⵓⴷⴰ ⵜⴰⵎⴰⵔⵜ
ⵜⴰⵍⴰⵍⴰⵏⵜ ⵜⴰⵖⴻⵔⴼⴰⵏⵜ
ⵏ ⵓⵔⴼⴰⵏ ⵏ ⵙⵉⵎⵓⵔ



المملكة المغربية
وزارة التربية الوطنية
والتكوين المهني

C.R.M.E.F Marrakech

**Concours d'entrée en première année du Cycle de
Préparation au Concours d'Agrégation Sciences physiques
- Option Physique -
Session 2015**

Composition de Chimie

Durée : 4 heures

- Calculatrice autorisée
- Aucun document autorisé
- Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet. Le sujet comporte 8 pages numérotées de 1/8 à 8/8.
- Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.

DU CHLORE A L'EAU DE JAVEL

DONNÉES

- Constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$
- Constante des gaz parfaits : $R \approx 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- numéros atomiques :

Élément	O	Cl	S	I	Mn
Z	8	17	16	53	25

- Toutes les solutions sont prises à 25°C (298K).
- Les concentrations sont exprimées en mol.dm^{-3} .
- Masses molaires atomiques : O : 16 g.mol^{-1} ; K : 39 g.mol^{-1} ; Mn : 55 g.mol^{-1} .
- Produit de solubilité du calomel à 25°C : $K_s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1,3 \cdot 10^{-18}$.
- constante d'acidité à 25°C : $\text{pK}_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$.
- Potentiels standard d'oxydoréduction à 25°C et à $\text{pH} = 0$:

Couple	$E^0(\text{V})$
$\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}/\text{Hg}_{(\text{l})}$	0,79
$\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$	1,51
$\text{Cl}_{2(\text{aq})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	1,36
$\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{Cl}_{2(\text{g})}$	1,63
$\text{S}_4\text{O}_{6(\text{aq})}^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$	0,08
$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	1,23
$\text{I}_{3(\text{aq})}^-/\text{I}^-_{(\text{aq})}$	0,54

- On prend : $(RT/F) \ln x = 0,06 \lg x$ exprimé en V à 298 K

C'est dans les années 1770 que le suédois Scheele découvre un gaz verdâtre par action de l'acide chlorhydrique sur le dioxyde de manganèse. Quarante ans plus tard les travaux de Gay-Lussac en France et de Davy en Angleterre montrent qu'il s'agit d'une nouvelle molécule : le dichlore (du grec chloros : vert). L'observation par Berthollet dans les années 1790 des propriétés décolorantes de ce gaz le conduit à préconiser son emploi en solution (c'est-à-dire sous forme d'eau de chlore) pour le blanchiment des textiles en remplacement de l'étendage sur pré, trop long et trop dépendant des conditions climatiques. Mais l'eau de chlore qui libère facilement du dichlore toxique est d'un emploi délicat et sa concentration en chlore est limitée par la solubilité réduite du dichlore dans l'eau (2,2 litres de dichlore par litre de solution à 25°C, sous 1 bar, soit 101,3 kPa).

Pour remédier à ces inconvénients, le dichlore a d'abord été dissous dans une solution alcaline d'hydroxyde de potassium. Cette solution de «chlorure décolorant», contenant des ions hypochlorites, reçut le nom d'eau de Javel. Cette réaction chimique - l'hydroxyde de sodium, meilleur marché, remplaçant l'hydroxyde de potassium - reste à la base de la fabrication industrielle des extraits et eaux de Javel. Un procédé électrochimique peut être adopté pour des utilisations locales particulières.

I- Quelques définitions :

- 1- Quelle grandeur caractérise un élément chimique ? Que représente-t-elle ?
- 2- Etablir la configuration électronique de l'atome de chlore dans son état fondamental après avoir rappelé les règles qui doivent être utilisées pour cela.
- 3- Où est situé l'élément chlore dans la classification périodique ? A quelle famille appartient-il ? Citer deux autres éléments de cette famille.
- 4- Qu'appelle-t-on isotopes.
- 5- Le chlore naturel existe sous deux formes isotopiques le chlore 35, de masse molaire atomique $M_1 = 34,969 \text{ g.mol}^{-1}$, et le chlore 37, de masse molaire atomique $M_2 = 36,966 \text{ g.mol}^{-1}$. La masse molaire atomique du chlore naturel vaut $M = 35,453 \text{ g.mol}^{-1}$.
Déterminer les abondances relatives de ces deux isotopes du Chlore
- 6- Définir un corps simple puis un corps composé.

7- Quels nombres d'oxydation peut-on prévoir pour le chlore dans l'ion chlorure Cl^- , le dichlore Cl_2 , l'ion hypochlorite ClO^- , l'ion chlorite ClO_2^- , l'ion chlorate ClO_3^- et l'ion perchlorate ClO_4^- ?

II- Etude de quelques composés contenant l'élément chlore :

8- Établir la représentation de Lewis des espèces polyatomiques suivantes :

le chlorure de thionyle OSCl_2 (a) ; le chlorure de sulfuryle O_2SCl_2 (b) ; le trichlorure d'iode ICl_3 (c).

l'atome central est représenté en gras et la formule est écrite de façon à traduire l'enchaînement.

9- Déterminer, à l'aide de la méthode VSEPR, la géométrie des édifices (a) et (b) au niveau de l'atome de soufre central et celle de l'édifice (c).

10- Dans l'édifice (c), peut-on remplacer l'atome d'iode par un atome de fluor ? Justifier la réponse.

11-Écrire les formules mésomères les plus contributives de l'ion chlorite ClO_2^- et de l'ion chlorate ClO_3^- .

12- Pourquoi les distances d_1 , chlore – oxygène, sont-elles identiques dans l'ion chlorite ?

13- Pourquoi les distances d_2 , chlore – oxygène sont-elles identiques dans l'ion chlorate ?

14- Comparer les longueurs des liaisons chlore – oxygène d_1 et d_2 . Justifier.

III- La molécule de dichlore Cl_2 :

Les orbitales moléculaires de la molécule de dichlore résultent de l'interaction des orbitales atomiques de valence des deux atomes de chlore mis en jeu. L'axe passant par les deux noyaux de chlore est l'axe $z'z$

15- Quelles sont les orbitales de valence d'un atome de chlore ?

16- Les diagrammes d'orbitales moléculaires des molécules diatomiques homonucléaires mettant en jeu des éléments de la troisième période sont corrélés. Que signifie le terme corrélé ?

17- Déterminer la configuration électronique de valence de la molécule de dichlore Cl_2 et de l'ion Cl_2^+ dans leur état fondamental. Comparer l'indice de liaison de ces deux édifices.

18- Dans lequel de ces deux édifices la distance internucléaire d'équilibre est-elle la plus courte ?

19- Quelles sont les orbitales frontières de la molécule de dichlore ?

20- Dans les conditions habituelles de température et de pression, le dichlore est un gaz jaunâtre. Cette couleur est due à l'absorption de certaines radiations de la lumière.

Quelle est la couleur de ces radiations ? Donner un ordre de grandeur de leur longueur d'onde dans le vide.

IV- Préparation du dichlore au Laboratoire :

Une préparation classique du dichlore en petites quantités dans un laboratoire consiste à oxyder les ions chlorure de l'acide chlorhydrique concentré par le permanganate de potassium KMnO_4 .

- 21- Écrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation des ions chlorure par les ions permanganate MnO_4^- , rapportée à 2 moles d'ions MnO_4^- .
- 22- En utilisant la relation de Nernst, établir l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction en fonction des potentiels standard des couples redox mis en jeu.
- A.N : calculer la constante d'équilibre à 25°C ; que peut-on conclure de sa valeur ?
- 23- L'acide chlorhydrique étant introduit en excès, calculer la masse de permanganate de potassium KMnO_4 nécessaire pour préparer 1 mol de dichlore.
- 24- La fiche FDS du dichlore comporte les données suivantes :
- Le gaz dichlore est fortement toxique et très irritant pour les poumons.
- Parmi les anciens et nouveaux pictogrammes donnés en fin de sujet annexe 1, lesquels doit-on retrouver sur les flacons du gaz dichlore ?

V- Electrode au calomel (au chlorure de potassium) :

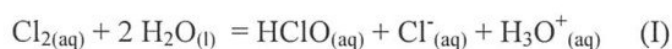
L'électrode au calomel (au chlorure de potassium à $1,00 \text{ mol.dm}^{-3}$) est constituée par :

- * un fil de platine au contact d'une « bille » de mercure ;
- * cette « bille » de mercure est elle-même en contact avec une pâte de « calomel » (Hg_2Cl_2) ;
- * le calomel est au contact d'une solution à $1,00 \text{ mol.dm}^{-3}$ de chlorure de potassium.

- 25- Le calomel est peu soluble ; écrire l'équation de sa dissolution. Calculer sa solubilité dans l'eau pure et en déduire les concentrations des ions présents dans cette solution.
- 26- On étudie maintenant la solubilité de ce composé dans la solution de chlorure de potassium molaire ($1,00 \text{ mol.dm}^{-3}$). Calculer la solubilité s' du « calomel » dans une solution de chlorure de potassium molaire.
- 27- Donner le couple rédox mis en jeu dans l'électrode au calomel.
- 28- Exprimer la relation de Nernst relative à ce couple.
- 29- Exprimer le potentiel de l'électrode au calomel (au chlorure de potassium à $1,00 \text{ mol.dm}^{-3}$) et donner sa valeur numérique.
- 30- Pourquoi dit-on que l'électrode précédente est une électrode de référence ?

VI- Etude d'une eau de chlore :

Lorsqu'on dissout du dichlore gazeux dans de l'eau pure, une partie du dichlore dissous réagit avec l'eau ; on obtient une solution aqueuse appelée «eau de chlore». L'équation chimique de la réaction associée à cette transformation est :



- 31- Monter qu'à 25°C la constante d'équilibre de la réaction (I) vaut $K^\circ = 3,16.10^{-5}$.

32- On prélève un volume $E = 50 \text{ mL}$ d'une solution d'eau de chlore fraîchement préparée que l'on titre à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium dont la concentration molaire est $C_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ en suivant le dosage par pH-métrie.

On obtient la courbe présentée en annexe 2.

32-1- Justifier qualitativement l'existence de 2 sauts de pH.

32-2- Donner les équations des réactions associées aux transformations mises en œuvre pour des volumes versés :

- inférieurs à V_{e1} , (V_{e1} volume obtenu à la première équivalence).
- compris entre V_{e1} et V_{e2} , (V_{e2} volume obtenu à la seconde équivalence) .

32-3- En déduire l'expression littérale de la concentration en ions oxonium H_3O^+ dans la solution d'eau de chlore analysée et déterminer sa valeur.

32-4- En déduire l'expression littérale de la concentration en acide hypochloreux dans la solution d'eau de chlore analysée et déterminer sa valeur.

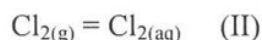
32-5- Déterminer la valeur de la concentration en dichlore dissous $[\text{Cl}_{2(\text{aq})}]$ dans la solution d'eau de chlore analysée.

32-6- Montrer que l'on peut retrouver, par le calcul, en utilisant les équations écrites en 32-2, les valeurs du pH correspondant aux volumes de solution d'hydroxyde de sodium versés suivants : V_{e1} , $\frac{V_{e1} + V_{e2}}{2}$ et V_{e2} .

32-7- Pourquoi l'eau de chlore doit-elle être fraîchement préparée ?

32-8- Lorsque l'on veut recueillir du dichlore gazeux sur une cuve à eau, on recommande d'utiliser de l'eau salée. Justifier ce protocole expérimental.

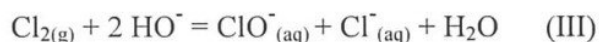
32-9- Lorsque l'on fait barboter du dichlore gazeux jusqu'à saturation de la solution aqueuse, on observe également l'équilibre (II) :



Pour dissoudre davantage de dichlore gazeux dans l'eau, faut-il se placer en milieu acide ou bien en milieu basique ? La réponse devra être justifiée par un raisonnement qualitatif.

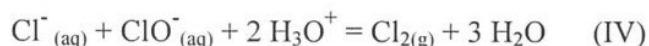
VII- Détermination du titre d'une eau de Javel :

L'eau de Javel, puissant agent nettoyant et désinfectant, doit ses propriétés à la présence de l'ion hypochlorite ClO^- qui est un oxydant très efficace et peu coûteux. Elle peut être préparée en faisant barboter du dichlore gazeux dans une solution d'hydroxyde de sodium. L'équation de la réaction (III) correspondante s'écrit :



Inversement, si on traite l'eau de Javel par une solution acide, par exemple de l'acide

chlorhydrique, elle libère du dichlore gazeux selon une réaction (IV) d'équation :



L'expression de la concentration d'une eau de Javel est liée à l'exploitation de l'équation (IV). Depuis 2001, en raison d'une homogénéisation au niveau européen, l'unité utilisée pour caractériser une eau de javel est le pourcentage de chlore actif (% Cl actif). Cette expression d'origine anglo-saxonne représente la masse de dichlore (exprimée en g) susceptible d'être formée à partir de 100 g d'eau de Javel selon la réaction (IV).

On se propose ici de déterminer la concentration molaire et le pourcentage de chlore actif d'une eau de Javel commerciale.

33- Quelle est l'origine de l'expression eau de Javel ?

34- Quelle est la nature de la transformation correspondant à la réaction (IV) ? Justifier la réponse.

35- Dosage de l'eau de Javel - Réaction avec les ions iodure :

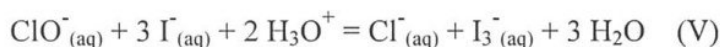
On dispose d'une eau de Javel notée (S) conditionnée en bidons.

On dilue dans un premier temps la solution (S) au 1/10ème : soit (S') la solution diluée obtenue.

Dans un erlenmeyer, on introduit :

- une prise d'essai $E' = 10 \text{ mL}$ de solution diluée (S') ;
- 40 mL de solution d'iodure de potassium à 100 g de KI par litre de solution (les ions iodure sont apportés en excès par rapport aux ions hypochlorite) ;
- environ 15 gouttes d'acide éthanoïque pur.

On observe l'apparition d'une coloration brune due à la formation d'ions triiodure par réaction entre les ions hypochlorite ClO^- et les ions iodure I^- , selon la réaction (V) d'équation :



Dosage des ions triiodure formés : Les ions triiodure formés sont titrés par une solution de thiosulfate de sodium de concentration C'_0 égale à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume versé à l'équivalence est $V'_e = 7,9 \text{ mL}$.

35-1- Donner l'équation (VI) de la réaction associée à cette transformation.

35-2- Comment repère-t-on expérimentalement l'équivalence ?

35-3- Etablir la relation liant la quantité de matière (en mol) d'ions thiosulfate versée à l'équivalence et la quantité initiale (en mol) d'ions hypochlorite dans la prise d'essai.

35-4- En déduire l'expression de la concentration molaire volumique C de la solution (S) d'eau de Javel non diluée en fonction de C'_0 , E' et V'_e . Déterminer sa valeur numérique.

35-5- Vérifier que l'iodure de potassium a été introduit en excès.

35-6- La masse volumique de la solution (S) d'eau de Javel est $\rho = 1,038 \text{ kg.L}^{-1}$.

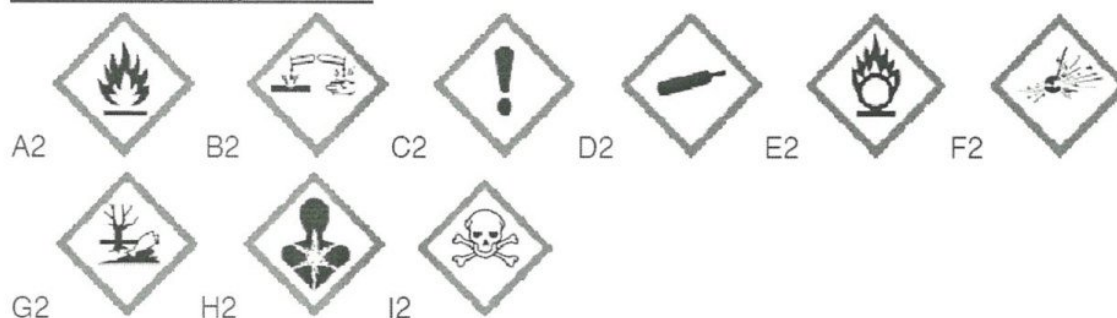
Déterminer le titre de l'eau de Javel dans les bidons, exprimé en pourcentage de chlore actif.

Annexe 1

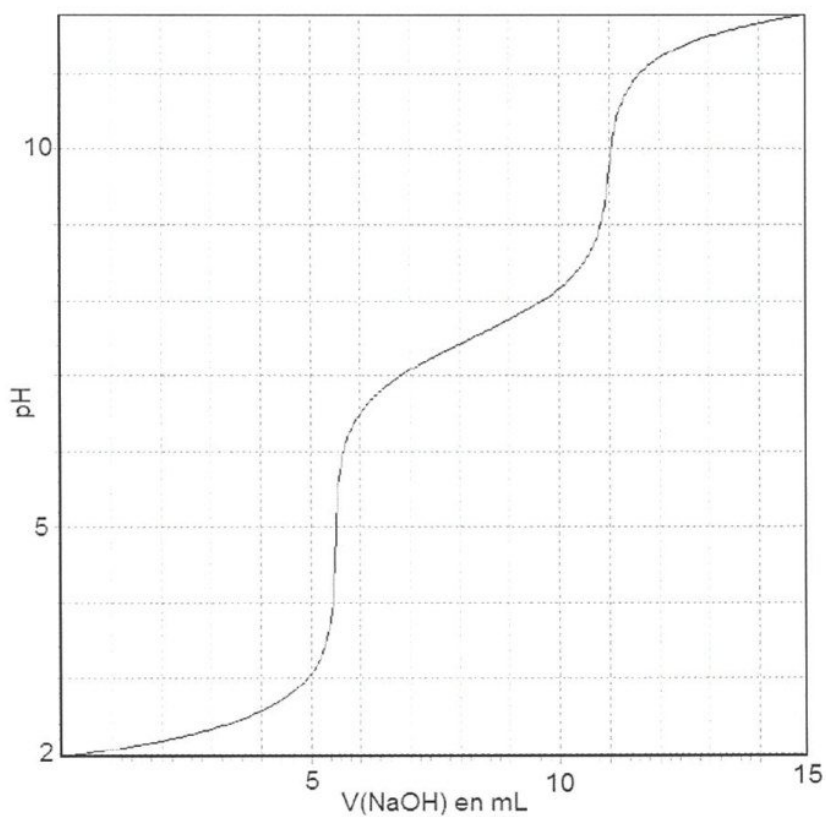
Anciens pictogrammes :



Nouveaux pictogrammes :



Annexe 2



(Fin de l'épreuve)