

ENS Lyon PC 2019 - Chimie

Corrigé

proposé sur [Tout pour CPGérer](http://tout.pour.cpgerer.com) - corrigé par A. Cornet



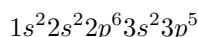
Ce corrigé peut contenir des erreurs. Merci de les notifier à tout.pour.cpgerer@gmail.com.

A Stabilité et métastabilité des composés du chlore

Le chlore est l'élément le plus commun des halogènes. Il s'agit du troisième élément le plus présent dans l'eau de mer. Le chlore est un macro-élément et il est donc indispensable au bon fonctionnement du corps humain. Sous forme de corps simple, le dichlore Cl_2 , il est utilisé comme agent blanchissant ou comme désinfectant. De nombreux composés du chlore sont métastables, c'est-à-dire qu'ils se décomposent au bout d'un certain temps mais ont une durée de vie assez longue pour pouvoir être utilisés. Citons par exemple, les solutions d'hypochlorite de sodium comme biocide, ou le dioxyde de chlore pour le blanchiment du papier.

Q.1. Donner le numéro atomique et la configuration électronique de l'élément chlore à l'état fondamental.

Solution : Le numéro atomique du chlore est le 17, et par le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Klechkovski, sa configuration électronique à l'état fondamental est :



Le chlore est présent à l'état naturel sous trois isotopes dont un, le ^{36}Cl , est métastable avec une demie-vie de 308000 ans. Le ^{36}Cl se désintègre principalement par désintégration β^- (émission d'un électron) à 98.1%, mais aussi par désintégration ε (capture d'un électron) à 1.9%. Cet isotope est utilisé dans la datation de sédiments ou de glace en géologie.

Q.2. Donner les deux équations de désintégrations nucléaires correspondantes.

Solution :



Rapport du jury

Cette question portant sur des souvenirs de première a été discriminante puisque réussie par un petit quart des candidats, la plupart n'ayant pas vu qu'il s'agissait ici de réactions nucléaires et pas de formation d'ions.

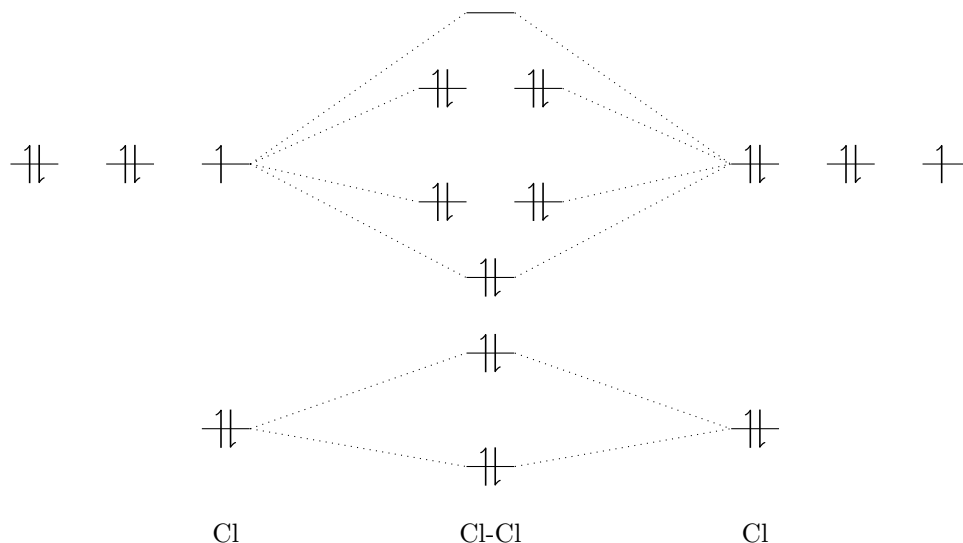
REMARQUE DU PROFESSEUR : Cette question n'était vraiment pas gentille.

A.I Étude de la stabilité des ions diatomiques du chlore en phase gaz

Nous allons nous intéresser dans cette partie aux ions simplement chargés et doublement chargés de la molécule de dichlore Cl_2 et à leurs stabilités. On considère donc les cations Cl_2^+ et Cl_2^{2+} ainsi que les anions Cl_2^- et Cl_2^{2-} en phase gaz. Les données sur ces différents composés sont données plus bas.

Q.3. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule diatomique Cl_2 . On précisera l'allure des orbitales et on négligera pour simplifier toutes les interactions entre les orbitales s et p . On placera de manière qualitative, les niveaux énergétiques des orbitales atomiques de chacun des atomes par rapport aux orbitales moléculaires formées.

Solution :



Le cours nous donne l'allure des orbitales.

Q.4. Calculer l'indice de liaison de la molécule de dichlore ainsi que de ses quatre ions.

Solution : Le chlore a 7 électrons de valence.

- Cl_2 a 14 électrons de valence, donc $i = \frac{8-6}{2} = 1$ (On retrouve bien Lewis)
- Cl_2^+ : 13 électrons : $i = \frac{8-5}{2} = 1.5$
- Cl_2^{2+} : 12 électrons : $i = \frac{8-4}{2} = 2$
- Cl_2^- : 15 électrons : $i = \frac{8-7}{2} = 0.5$
- Cl_2^{2-} : 16 électrons : $i = \frac{8-8}{2} = 0$

Q.5. Justifier que le dianion n'est pas stable et écrire l'équation de la réaction qui se déroule spontanément.

Solution : L'indice de liaison de Cl_2^{2-} est de zéro, donc la dianion n'est pas stable. Ce dianion se transforme en Cl^- qui est très stable car a la configuration d'un gaz rare.



Remarque

On peut aussi raisonner en énergie. Comme l'énergie de déstabilisation est toujours supérieure à l'énergie de stabilisation, on a $E_{\text{moy}}(\text{Cl}_2^{2-}) > E_{\text{moy}}(\text{Cl}^-)$, d'où l'évolution spontanée.

C'est le même raisonnement que pour prouver l'inexistence de He_2 .

Q.6. Commenter la différence de longueur de liaison observée entre l'ion Cl_2^+ et la molécule Cl_2 .

Solution : On a vu que l'indice de liaison augmentait entre Cl_2 et Cl_2^+ , donc la longueur de liaison diminue. C'est ce qui est conforme aux données.

L'énergie de première ionisation $E_{i,1}$ correspond à l'énergie nécessaire pour arracher un électron en phase gaz à une espèce neutre alors que l'énergie de deuxième ionisation $E_{i,2}$ correspond à l'énergie nécessaire pour arracher un électron en phase gaz à un cation simplement chargé. L'affinité électronique E_{ae} correspond à l'énergie nécessaire pour détacher un électron en phase gaz d'un anion simplement chargé.



Q.7. Justifier, à l'aide du diagramme d'orbitales moléculaires, que l'énergie de première ionisation de l'atome Cl soit plus grande que celle de la molécule de Cl_2 .

Solution : L'orbitale la plus haute occupée (HO) est plus basse pour Cl (3p) que pour Cl_2 (π^*) (cf diagramme), donc par le théorème de Koopmans, l'énergie d'ionisation de Cl est plus grande que celle de Cl_2 .

Nous allons maintenant étudier la stabilité des différents ions par rapport à la dissociation. Dans le cas du cation simplement chargé cette dissociation se déroule selon la réaction (2).



Dans le cas de l'anion simplement chargé cette dissociation se déroule selon la réaction (3).



Dans le cas du cation doublement chargé, cette dissociation peut se dérouler de deux manières différentes (4) et (5).



Q.8. Montrer à l'aide d'un cycle thermodynamique que l'anion simplement chargé est plus stable énergétiquement que son état dissocié.

Solution : Le cycle est :

1. $\text{Cl}_2^-_{(g)} \longrightarrow \text{Cl}_2_{(g)} + \text{e}^-$: d'énergie $E_{ae}(\text{Cl}_2)$
2. $\text{Cl}_2_{(g)} \longrightarrow 2\text{Cl}_{(g)}$: d'énergie $E_{diss}(\text{Cl}_2)$
3. $\text{Cl}_{(g)} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-_{(g)}$: d'énergie $-E_{ae}(\text{Cl})$

On a alors une différence d'énergie entre les produits et les réactifs de la réaction (3) :

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{ae}(\text{Cl}_2) + E_{diss}(\text{Cl}_2) - E_{ae}(\text{Cl}) \\ &= 2.38 + 2.51 - 3.61 \\ &= 1.28 \text{ eV} \end{aligned}$$

Ainsi, l'état dissocié a une énergie plus grande que l'anion simplement chargé, donc l'anion simplement chargé est plus stable que son état dissocié.

On montre de même que le cation simplement chargé est plus stable énergétiquement que son état dissocié.

Q.9. Montrer à l'aide d'un cycle thermodynamique que le cation doublement chargé est moins stable énergétiquement que l'un de ses états dissociés.

Solution : Faisons un cycle thermodynamique pour la réaction (4) :

1. $\text{Cl}_2^{2+}(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}_2(\text{g})$: d'énergie $-E_{i,2}(\text{Cl}_2) - E_{i,1}(\text{Cl}_2)$
2. $\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Cl}(\text{g})$: d'énergie $E_{\text{diss}}(\text{Cl}_2)$
3. $2\text{Cl}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Cl}^+(\text{g}) + 2\text{e}^-$: d'énergie $2 \times E_{i,1}(\text{Cl})$

Ainsi, on a une différence d'énergie entre les produits et les réactifs :

$$\begin{aligned}\Delta E &= 2 \times E_{i,1}(\text{Cl}) + E_{\text{diss}}(\text{Cl}_2) - E_{i,2}(\text{Cl}_2) - E_{i,1}(\text{Cl}_2) \\ &= 2 \times 12.97 + 2.51 - 19.82 - 11.48 \\ &= -2.85 \text{ eV}\end{aligned}$$

Dans ce cas, le dication est moins stable que les produits.

L'énoncé ne nous demandait de trouver qu'UN SEUL état dissocié moins stable que le dication. Cependant, il faut montrer que l'autre réaction ne fonctionne pas.

Faisons un cycle thermodynamique pour la réaction (5) :

1. $\text{Cl}_2^{2+}(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}_2(\text{g})$: d'énergie $-E_{i,2}(\text{Cl}_2) - E_{i,1}(\text{Cl}_2)$
2. $\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Cl}(\text{g})$: d'énergie $E_{\text{diss}}(\text{Cl}_2)$
3. $\text{Cl}(\text{g}) \longrightarrow \text{Cl}^{2+}(\text{g})$: d'énergie $E_{i,2}(\text{Cl}) + E_{i,1}(\text{Cl})$

Ainsi, on a une différence d'énergie entre les produits et les réactifs :

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_{i,2}(\text{Cl}) + E_{i,1}(\text{Cl}) + E_{\text{diss}}(\text{Cl}_2) - E_{i,2}(\text{Cl}_2) - E_{i,1}(\text{Cl}_2) \\ &= 23.81 + 12.97 + 2.51 - 19.82 - 11.48 \\ &= 7.99 \text{ eV}\end{aligned}$$

Finalement, le cation doublement chargé est moins stable énergétiquement que par rapport à l'équation (4).

Le cation doublement chargé Cl_2^{2+} est donc métastable en phase gaz puisqu'il est possible de l'observer mais qu'il se dissocie au bout d'un certain temps vers un état thermodynamiquement plus stable.

Q.10. Justifier que cette métastabilité est incohérente avec l'indice de liaison du dication et proposer une ou plusieurs raisons au fait que l'indice de liaison ne puisse expliquer la métastabilité du dication.

Solution : L'indice de liaison de Cl_2^{2+} est de 2, c'est le plus grand indice de liaison calculé dans une des questions précédentes. Ainsi, ce cation devrait être le plus stable de ses analogues, mais il ne l'est pas : la métastabilité de ce dication est incohérente avec l'indice de liaison.

Comme énoncé précédemment, il faut aussi prendre en compte l'aspect énergétique : l'indice de liaison ne le prend pas en compte.

A.II Étude de la stabilité des degrés d'oxydation du chlore en solution aqueuse

Le chlore existe sous différents degrés d'oxydation en solution aqueuse. Les différentes espèces en milieu acide sont données dans le tableau 1. Les potentiels standard des différents couples successifs sont disponibles dans les données.

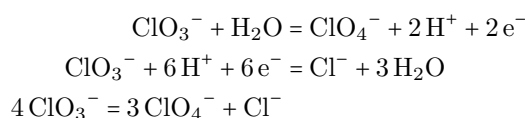
Espèce	Formule	Degré d'oxydation
Chlorure	Cl^-	-I
Dichlore	Cl_2	0
Acide hypochloreux	HClO	+I
Acide chloreux	HClO_2	+III
Dioxyde de chlore	ClO_2	+IV
Chlorate	ClO_3^-	+V
Perchlorate	ClO_4^-	+VII

TABLEAU 1 – Tableau des différentes espèces du chlore en milieu acide

Dans toute la suite, on notera $E^\circ(N, M)$ le potentiel standard du couple associé aux espèces du chlore aux degrés d'oxydation N et M : $\text{Cl}^{(N)} / \text{Cl}^{(M)}$ lorsque $N > M$ et $\text{Cl}^{(M)} / \text{Cl}^{(N)}$ lorsque $N < M$.

Q.11. Donner l'équation de dismutation des ions chlorate en ions perchlorate et chlorure.

Solution : On écrit les demi-équations et on les combine :



Rapport du jury

Les trois quarts des candidats ont correctement répondu à la question. Les deux demi-couples étaient attendus avant l'équation globale.

Q.12. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction et en déduire que les ions chlorate sont métastables en milieu aqueux.

Solution : On a :

$$\begin{aligned}-RT \ln(K^\circ) &= 3 \times 2\mathcal{F}E^\circ(\text{ClO}_4^- / \text{ClO}_3^-) - 6\mathcal{F}E^\circ(\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-) \\ \log(K^\circ) &= \frac{6\mathcal{F}}{RT \ln(10)} (E^\circ(\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-) - E^\circ(\text{ClO}_4^- / \text{ClO}_3^-)) \\ &= 25\end{aligned}$$

La réaction est thermodynamiquement favorisée ($K^\circ = 10^{25}$), mais, vu que les ions perchlorates existent, on en déduit que la cinétique est limitante : les ions perchlorates sont alors métastables.

Pour étudier la stabilité des différents ions en solution, il faudrait déterminer toutes les équations de dismutation possibles puis calculer leurs constantes d'équilibre. Pour éviter ce travail fastidieux, il est préférable d'adopter une approche graphique grâce à un diagramme de Frost-Ebsworth. Ce type de diagramme permet de résumer la totalité des propriétés oxydo-réductrices d'un point de vue thermodynamique. Ce diagramme représente le produit $N \times E^\circ(N, 0)$ exprimé en volt (V) en fonction du degré d'oxydation N .

Q.13. Exprimer le potentiel standard $E^\circ(N, M)$ en fonction de N , M , $E^\circ(N, 0)$ et $E^\circ(M, 0)$. En déduire que le potentiel standard d'un couple est la pente du segment reliant les points des deux espèces du diagramme de Frost-Ebsworth.

Solution : Premièrement : introduction à la notation.

Pour passer d'un degré d'oxydation M à un degré d'oxydation 0, l'élément doit capter M électrons. On peut alors écrire une sorte d'équation qui transcrit cela :



C'est une version raccourcie des demi-équations d'oxydo-réduction correspondantes aux bonnes espèces.

Ainsi, on va pouvoir faire un cycle thermodynamique (soit $N > M$) :



La troisième équation est la première à laquelle on soustrait la deuxième, ainsi :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r G_M^\circ - \Delta_r G_N^\circ \\ (N-M) \times E^\circ(N, M) &= N \times E^\circ(N, 0) - M \times E^\circ(M, 0) \\ E^\circ(N, M) &= \frac{N \times E^\circ(N, 0) - M \times E^\circ(M, 0)}{N-M} \end{aligned}$$

On observe que l'expression trouvée est bien la pente entre deux points $(M, M E^\circ(M, 0))$ et $(N, N E^\circ(N, 0))$.

Remarque

Cette formule est analogue à la formule barycentrique de Latimer.

Q.14. En déduire une méthode pour construire le diagramme de Frost-Ebsworth à partir des données disponibles dans les données.

Solution : On observe que dans les données, on a $E^\circ(N, N+1)$ voire parfois $E^\circ(N, N+2)$ (en gros on les a à la suite).

Il suffit alors de connaître tous les nombre d'oxydations, puis de construire chaque point les un après les autres en utilisant le fait que le potentiel standard du couple est la pente dans ce diagramme.

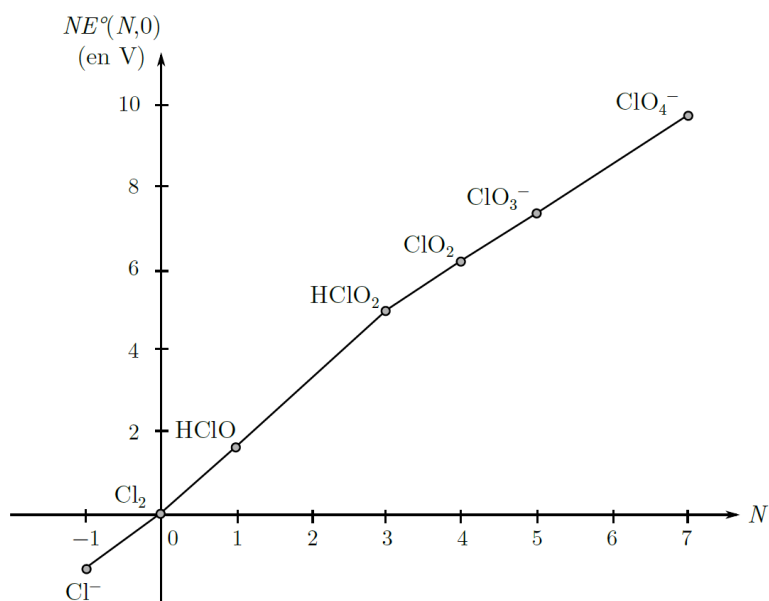
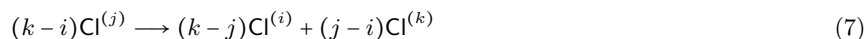


FIGURE 1 – Diagramme de Frost-Ebsworth du chlore à $pH = 0$.

Le diagramme de Frost-Ebsworth du chlore à $pH = 0$ alors obtenu est donné sur la figure 1.

Soient $i < j < k$ trois degrés d'oxydation du chlore. L'équation de dismutation s'écrit alors :



Q.15. Exprimer l'enthalpie libre standard de réaction de dismutation en fonction des potentiels standard $E^\circ(i, j)$ et $E^\circ(j, k)$.

Solution : Il suffit de faire comme on a fait au début de la partie, mais l'appliquer à cette notation : on écrit les demi-équations et on les combinent :



réaction (7) = $(k-j) \times$ réaction (a) + $(j-i) \times$ réaction (b)

$$\Delta_r G^\circ = (k-j) \times \Delta_r G_{(a)}^\circ + (j-i) \times \Delta_r G_{(b)}^\circ$$

soit :

$$\Delta_r G^\circ = (j-i)(k-j) \times (E^\circ(j, k) - E^\circ(i, j))$$

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : On écrit normalement $E^\circ(\text{Ox/Red})$ et ici, il faut inverse ce qu'ils ont écrit : inverser i et j , et donc j et k .

On suppose que le point représentatif de l'espèce $\text{Cl}^{(j)}$ se situe au dessus du segment reliant les points $\text{Cl}^{(i)}$ et $\text{Cl}^{(k)}$ comme représenté sur la figure 2.

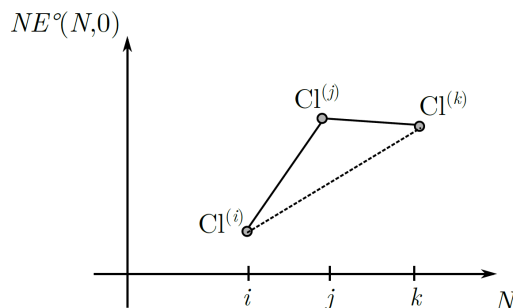


FIGURE 2 – Représentation du cas où le point médian se situe au dessus du segment reliant deux points situés de part et d'autre.

Q.16. En utilisant la propriété démontrée à la question **Q.13**, justifier que dans le cas décrit dans la figure 2 les potentiels standard vérifient l'inéquation (8).

$$E^\circ(j, k) < E^\circ(i, k) < E^\circ(i, j) \quad (8)$$

Solution : Par la question **Q.13**, on sait que le potentiel standard est directement relié à la pente entre les deux espèces.

En notant $p(i, j)$ la pente entre $\text{Cl}^{(i)}$ et $\text{Cl}^{(j)}$, on observe que :

$$\begin{aligned} p(j, k) < 0 < p(i, k) < p(i, j) \\ \Leftrightarrow E^\circ(j, k) < E^\circ(i, k) < E^\circ(i, j) \end{aligned}$$

Q.17. Montrer alors qu'une espèce du diagramme de Frost-Ebsworth est instable vis-à-vis de la dismutation si son point est placé au-dessus du segment qui joint deux espèces qui l'entourent.

Solution : Si cette condition est remplie, alors $E^\circ(i, j) > E^\circ(j, k)$ d'après la question précédente.

Ainsi, $\Delta_r G^\circ < 0 \Leftrightarrow K^\circ > 1$, donc la réaction est favorisée.

Q.18. En reproduisant approximativement le diagramme de la figure 1 sur votre copie et en traçant un unique segment judicieusement choisi, montrer que l'acide hypochloreux, l'acide chloreux, le dioxyde de chlore et l'ion chlorate sont instables en solution aqueuse à $pH = 0$.

Solution : On demandait de ne tracer qu'une seule droite, qui allait enlever les 4 molécules citées : il venait naturellement de tracer celle entre la molécule avant l'acide hypochloreux et celle d'après l'ion chlorate.

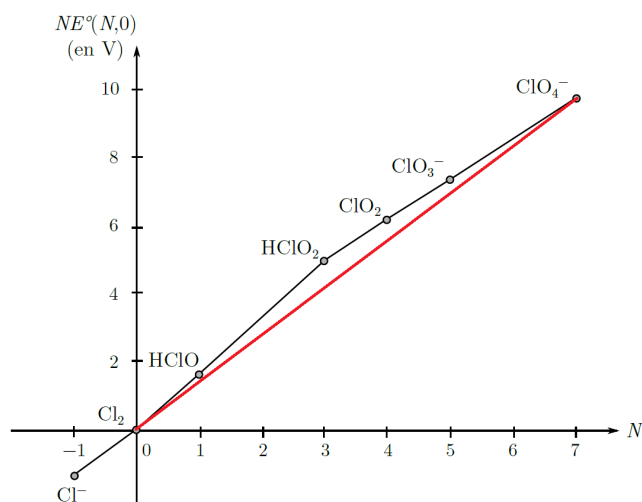
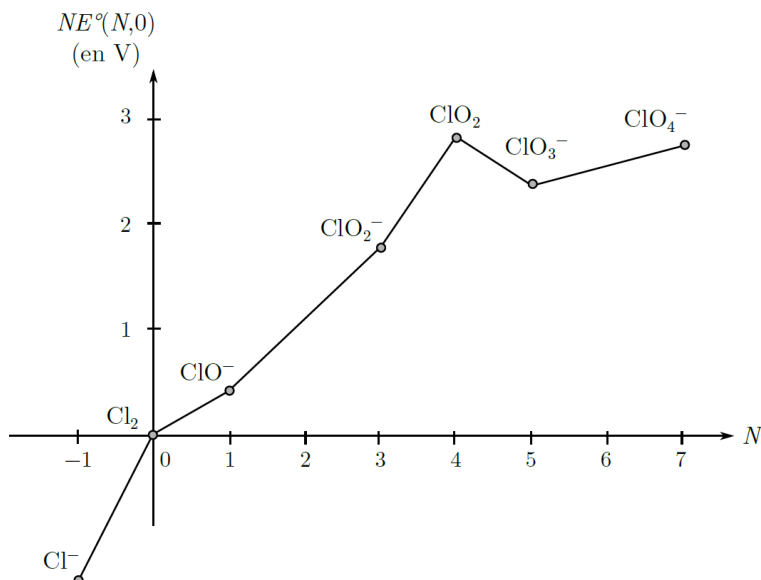


FIGURE 3 – Droite qui élimine toutes les molécules citées

Le diagramme de Frost-Ebsworth du chlore en milieu basique à $pH = 14$ est donné sur la figure 4.

FIGURE 4 – Diagramme de Frost-Ebsworth du chlore à $pH = 14$.

Q.19. Discuter de la stabilité du dichlore en milieu acide et en milieu basique.

Solution :

- En milieu basique, si on trace la droite entre Cl^- et ClO^- , on observe que le dichlore est au-dessus, ce qui signifie qu'il n'est pas stable.
- En milieu acide, le dichlore est stable.

Remarque

C'est ce que l'on retrouve sur le diagramme E-pH de l'élément chlore.

Q.20. Les degrés d'oxydation extrêmes ne peuvent pas se dismuter, mais cela ne signifie pas qu'ils soient stables en solution aqueuse. Identifier les sources possibles d'instabilité de ces ions en solution aqueuse et proposer une méthode graphique à l'aide des diagrammes de Frost pour étudier cette stabilité.

Solution : Ces ions peuvent être instables dans l'eau, il faut alors tracer les droites de l'eau, comme pour un diagramme E-pH.

Q.21. Justifier, à l'aide du diagramme de la figure 4, que les solutions aqueuses d'hypochlorite de sodium ($NaClO$) sont métastables selon la réaction suivante :



Solution : Si on trace la droite entre Cl^- et ClO_3^- , on observe que ClO^- est au-dessus, donc l'ion hypochlorite est instable (ici métastable d'après l'énoncé).

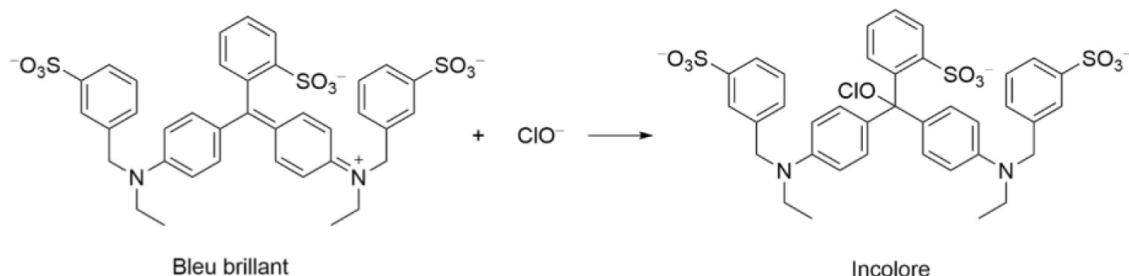
Pour trouver l'équation, on a juste à adapter l'équation (7).

Bien que les solutions d'hypochlorite de sodium soient métastables, elles restent abondamment utilisées sous l'appellation eau de Javel qui comporte également du chlorure de sodium résidu du procédé de fabrication.

A.III Cinétiques de décoloration impliquant l'hypochlorite de sodium

Dans ce problème, nous allons nous intéresser à la cinétique de décoloration du bleu brillant FCF, qui est un colorant alimentaire aussi connu sous la référence E133, sous l'action de l'ion hypochlorite ClO^- (soluté actif de l'eau de Javel).

La réaction est la suivante :



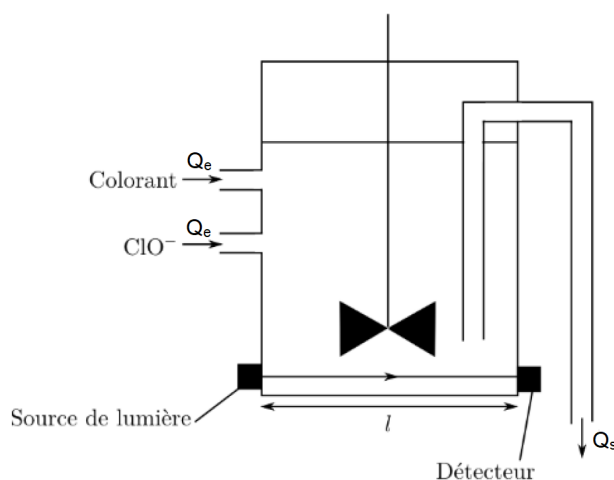
On supposera que la seule espèce qui absorbe la lumière à la longueur d'onde utilisée $\lambda = 628\text{nm}$ est le bleu brillant FCF.

Protocole :

La détermination de la cinétique de la réaction est effectuée dans un réacteur ouvert parfaitement agité. Elle est basée sur la mesure de l'absorbance à l'état stationnaire de la solution contenue dans le réacteur.

- Le réacteur est préalablement rempli d'eau distillée afin d'effectuer le blanc d'absorbance.
- Une fois que l'eau a été drainée en dehors du réacteur, exactement 300 mL de la solution de colorant, à la concentration c_e , est introduite dans le réacteur. L'agitation magnétique est mise en route et exactement 300 mL d'une solution d'eau de Javel est introduite. L'absorbance initiale A_0 est mesurée après mélange. L'acquisition temporelle de l'absorbance de la solution est lancée lorsque l'ajout est terminé.
- Les deux pompes sont ensuite allumées pour alimenter en colorant, à la concentration c_e , et en eau de Javel de manière continue. Les débits en eau de Javel et en colorant sont réglés de telle manière à être égaux et sont ajustables jusqu'à un débit de 80 mL/min.
- La sortie est ensuite ouverte. Elle est constituée d'un siphon de hauteur fixe réglable. Le liquide s'écoule sous l'effet de la gravité et un tube de sortie situé à une hauteur plus élevée résulte en un volume de réacteur plus élevé. Le volume est alors déterminé en mesurant la profondeur du liquide atteinte en régime permanent. On peut ainsi faire varier le temps de passage dans le réacteur en modifiant la hauteur du tube de sortie. Il est également possible de faire varier le temps de passage en modifiant le débit d'alimentation en réactif.

Le dispositif est représenté sur le schéma suivant.



En régime permanent, le débit volumique de sortie est égal au débit volumique d'entrée total, donc $Q_s = 2Q_e$.

Dans l'expérience menée ici, trois conditions opératoires ont été testées avec des volumes et des débits différents, comme indiqué dans le tableau ci-dessous :

Expérience	(a)	(b)	(c)
Volume du réacteur V (mL)	600	350	350
Débit volumique total Q_s (mL/min)	78.4	78.4	27.4

L'absorbance dans la solution dans le réacteur évolue jusqu'à atteindre une valeur fixe en régime permanent, notée A_{perm} . L'évolution de l'absorbance au cours du temps est donnée sur la figure ci-dessous, dans le cadre des trois expériences décrites dans le tableau précédent.

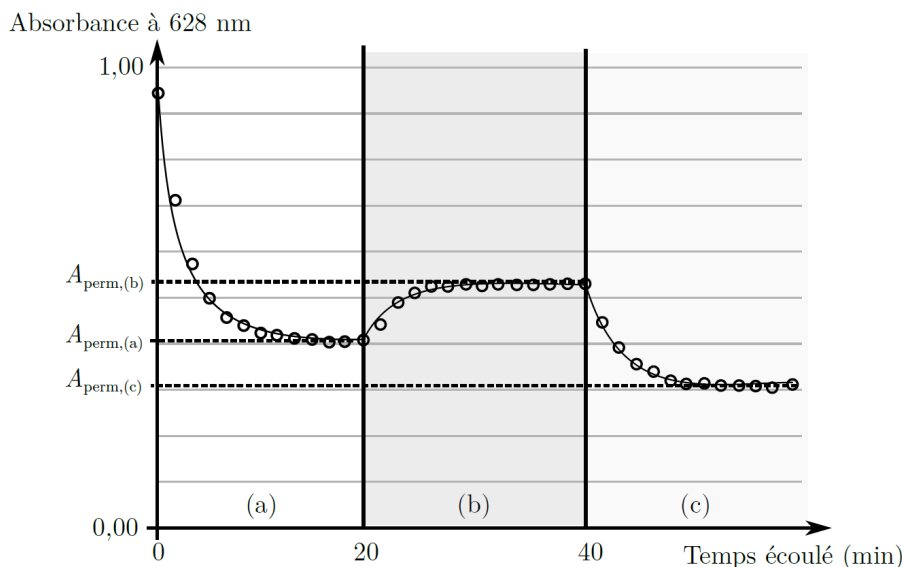


FIGURE 5 – Évolution de l'absorbance pour trois essais consécutifs. La concentration en colorant est de $12\mu\text{mol/L}$ et la concentration en hypochlorite est de 20 mmol/L . Les lignes verticales indiquent les changements de conditions opératoires.

Q.22. Définir le temps de passage τ dans le réacteur en fonction du volume du réacteur V et du débit volumique total dans le réacteur Q_s .

Solution : Dans un RPAC, on a $\tau = \frac{\text{Volume}}{\text{Débit total d'entrée}} = \frac{V}{Q_e + Q_e} = \frac{V}{Q_s}$.

Q.23. En effectuant un bilan dans le réacteur en régime permanent, montrer que la vitesse volumique de la réaction de décoloration, notée r , peut s'exprimer en fonction de la concentration en colorant en entrée c_e et de la concentration en sortie du réacteur en régime permanent $c_{s,perm}$, ainsi que du temps de passage τ selon la relation :

$$r = \frac{c_e - 2c_{s,perm}}{2\tau}$$

Solution : Bilan de matière en RPAC : $Q_e c_e - rV = Q_s c_{s,perm}$, et avec la question d'avant, cela coule de source.

Q.24. A l'aide du mode opératoire décrit, exprimer la concentration en entrée en fonction de l'absorbance de la solution à $t = 0$, notée A_0 , de la largeur du réacteur l et du coefficient d'absorption molaire ϵ du colorant. Nommer cette loi. Exprimer de même la concentration de sortie du réacteur en fonction de l'absorbance de la solution dans le réacteur, notée A .

Solution : L'absorbance est due au colorant. Loi de Beer-Lambert. En tenant compte de l'effet de dilution, on a $A_0 = \epsilon l \frac{c_e}{2}$. La concentration de sortie c_s vérifie de la même façon $A = \epsilon l c_s$.

Q.25. Exprimer alors la vitesse volumique de réaction r en fonction de l'absorbance initiale A_0 , de l'absorbance en régime permanent A_{perm} de la solution et du temps de passage dans le réacteur τ .

Solution : En remplaçant les concentrations, par leurs expressions trouvée à la question précédente, on aboutit à la relation : $r = \frac{A_0 - A_{perm}}{\epsilon l \tau}$.

Q.26. Justifier que la concentration en ion hypochlorite peut être supposée constante et égale à la moitié de celle d'entrée.

Solution : La concentration en ion hypochlorite peut être supposée comme constante car elle est largement supérieure à la concentration en colorant. Elle est égale à la moitié de celle d'entrée à cause de la dilution.

La loi cinétique peut alors s'écrire comme :

$$v = k[E133]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta = k_{app}[E133]^\alpha$$

Q.27. Montrer que si l'ordre partiel par rapport au colorant est nul, l'absorbance en régime permanent $A_{perm} = A_0 - k'\tau$, où on exprimera k' en fonction de k_{app} .

Solution : Si l'ordre partiel par rapport au colorant est nul, $r = k_{app}$ donc, $A_{perm} = A_0 - k_{app}\epsilon l \tau$.

Q.28. Montrer que si la réaction est d'ordre un par rapport au colorant, l'absorbance en régime permanent vérifie l'équation : $\frac{A_0}{A_{perm}} = 1 + k_{app}\tau$.

Solution : On a alors $r = kc_{s,perm} = k_{app} \frac{A_{perm}}{\epsilon l}$. Il vient alors : $\frac{A_0}{A_{perm}} = 1 + k_{app}\tau$.

Les tracés de $A_0 - A_{perm}$ et $A_0/A_{perm} - 1$ en fonction du temps de passage τ montrent que seule l'évolution de $A_0/A_{perm} - 1$ en fonction de τ est une droite (équation $A_0/A_{perm} - 1 = 0,00283\tau$ avec τ en s).

Q.29. En déduire l'ordre partiel par rapport au colorant et déterminer la constante cinétique apparente k_{app} de la réaction de décoloration.

Solution : L'ordre partiel par rapport au colorant est égal à un. La constante cinétique apparente de la réaction de décoloration est : $k_{app} = 2,83 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Q.30. Proposer un protocole reposant sur la détermination de plusieurs constantes cinétiques apparentes k_{app} permettant de vérifier que l'ordre partiel par rapport aux ions hypochlorite est de un.

Solution : On reproduit la même expérience pour plusieurs concentrations différentes en ion hypochlorite, toujours en condition de dégénérescence de l'ordre. On montre que l'évolution des constantes de vitesse apparentes mesurées en fonction de la concentration en ions hypochlorite est bien une droite.

A.IV Utilisation de l'hypochlorite de sodium en chimie organique

Q.31. Expliquer en quoi ces propriétés sont des inconvénients d'un point de vue industriel.

Solution :

- Concentration massique faible : il faut alors utiliser un plus grand volume pour une même quantité (réacteur + grand, donc + cher).
- Métastable : pas de long stockage possible. De plus, la concentration est un peu aléatoire, ce qui n'aide pas pour injecter des qtés précises.

- Cinétique lente : plus c'est lent, plus ça coûte de l'énergie, donc plus c'est cher. Abaisser le pH fait utiliser un autre produit, ce qui augmente les coûts.

Q.32. Expliquer pourquoi la conservation dans une enceinte réfrigérée permet de conserver plus longtemps les solutions d'hypochlorite de sodium.

Solution : La cinétique de décomposition de l'hypochlorite de sodium suit la loi d'Arrhenius

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Vu que $E_a > 0$, alors si T diminue, alors k diminue, donc la décomposition est plus lente, donc on peut y conserver plus longtemps.

Q.33. À l'aide du document 2, discuter en 10 lignes maximum des avantages de l'utilisation de l'hypochlorite solide au vu des inconvénients liés à l'utilisation d'hypochlorite en solution aqueuse discutés question **Q.31**.

Solution :

- Plus forte concentration massique
- Moins métastable, mais uniquement à basse T ; sinon c'est plus métastable

Q.34. Montrer, sans faire l'attribution exhaustive de tous les massifs observés sur la figure 7, que les spectres RMN ^1H permettent de confirmer l'oxydation de l'alcool en cétone.

Solution : Voici les modifications observables entre l'alcool et la cétone :

- Disparition du signal à 3.8 ppm, le H de $\text{CH}-\text{O}$ disparaît.
- Le grand signal vers 1.2 ppm (doublet) devient un singulet à 2.1 ppm. L'intégration étant de 3, c'est le CH_3 du carbone 1.
- Le signal vers 1.7 ppm (doublet) devient un triplet à 2.5 ppm. C'est le CH_2 à côté de la cétone.
L'augmentation de déplacement chimique est cohérente, mais pas la multiplicité pour l'alcool.

Q.35. Rappeler la définition d'un catalyseur et justifier, en vous appuyant sur les résultats du document 3.a, l'emploi d'un catalyseur (soit du TEMPO, soit du 1-Me-AZADO) pour les expériences présentées dans les documents suivants.

Solution : *Définition :* Un catalyseur est une espèce visant à accélérer la cinétique d'une réaction sans rentrer dans l'équation-bilan de la réaction.

Un catalyseur est nécessaire, car les temps sont longs et les rendements sont faibles sans catalyseur.

Q.36. Discuter en 10 lignes maximum de l'intérêt d'utiliser l'hypochlorite de sodium solide plutôt que la solution conventionnelle à 13 % au vu des résultats présentés dans le document 3.

Solution : Pour un même temps de réaction, on a un bien meilleur rendement avec le composé solide qu'avec la solution.

Q.37. Commenter alors l'intérêt (avantages et inconvénients) de l'hypochlorite de sodium solide comme oxydant des alcools au vu des résultats présentés dans le document 4.

Solution : Avantage : oxydation douce mais avec un excellent rendement et un temps de réaction correct.

Inconvénient : il est nécessaire d'ajouter Bu_4NHSO_4 et le TEMPO, sinon la réaction s'effectue peu. Cela ajoute des frais et potentiellement des étapes de lavage.
