

# Autour des dérivés halogènes

## Conseils pour aborder le devoir

- La rédaction (clarté, précision,...) et la présentation doivent être particulièrement soignées
- N'oubliez pas d'encadrer les expressions littérales et de souligner les applications numériques
- Si vous n'arrivez pas à démontrer un résultat dont vous avez besoin pour les questions suivantes, vous pouvez l'admettre, mais il faut bien le préciser sur votre copie

LES CALCULATRICES NE SONT PAS AUTORISÉES

Durée de l'épreuve : 1h30

## A - Propriétés cristallographiques du sel NaCl

Le chlorure de sodium solide NaCl est un cristal ionique dans lequel les ions chlorure forment un arrangement cubique à faces centrées et les cations sodium occupent tous les sites octaédriques.

*Données :*

Le paramètre de maille  $a = 600$  pm.

Masses molaires :  $M_{Na} = 23$  g/mol,  $M_{Cl} = 35$  g/mol.

Constante d'Avogadro :  $\mathcal{N}_a = 6.10^{23}$  mol<sup>-1</sup>.

1. Représenter en perspective la maille de NaCl en différenciant les ions. Vous indiquerez précisément la localisation des sites octaédriques.
2. Déterminer le nombre de motif par maille puis coordinence du sodium et du chlore.
3. Donner un ordre de grandeur de la masse volumique de NaCl.
4. Ecrire la relation de tangence des anions et des cations.
5. En considérant que les anions ne doivent pas être tangents, donner l'inégalité vérifiée par le rayon des anions chlorure.
6. Dédurre des deux relations précédentes la valeur limite de  $\frac{r_{Na}}{r_{Cl}}$ .

## B - Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine B

L'érythrosine B (E127) est un colorant apparenté à l'éosine (désinfectant) et utilisé pour colorer les aliments ou pour teinter les préparations microscopiques et les médicaments.

Lorsque l'érythrosine B (E127) réagit avec des ions hypochlorites  $\text{ClO}^-$  (aq) en solution, il se produit une réaction supposée totale. L'objectif de l'exercice est de déterminer l'ordre de cette réaction ainsi que la valeur de la constante de vitesse.

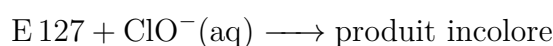
Les ions hypochlorites proviennent d'une solution commerciale d'hypochlorite de sodium ( $\text{Na}^+$  (aq) +  $\text{ClO}^-$  (aq)) (Javel) et ont pour concentration (avant mélange)  $c = 8,0 \cdot 10^{-1}$  mol/L.

L'ensemble des manipulations est réalisé à 298 K.

On prépare dans quatre béchers les solutions suivantes :

Solution n°	1	2	3	4
Solution d'hypochlorite de sodium commerciale (mL)	3,0	6,0	9,0	12,0
Eau distillée (mL)	17,0	14,0	11,0	8,0

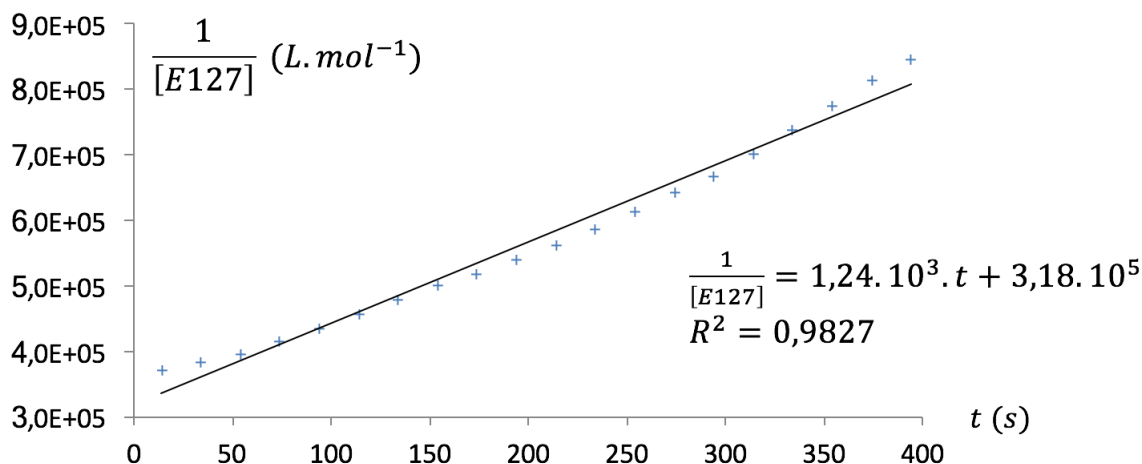
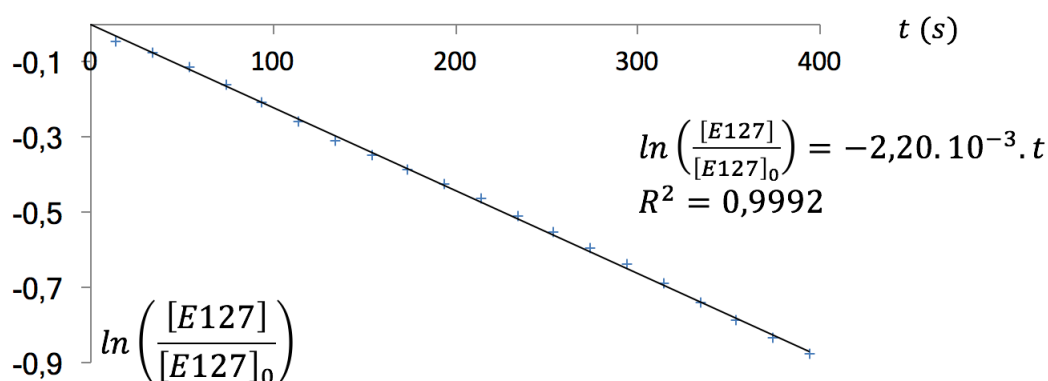
A chacune des quatre solutions précédentes, on ajoute à un instant pris comme origine des temps 10 mL d'une solution aqueuse d'érythrosine B (E127) de concentration  $8,4 \cdot 10^{-6}$  mol/L (la concentration initiale en érythrosine B après mélange vaut donc  $[E127]_0 = 2,8 \cdot 10^{-6}$  mol/L). On suit alors l'évolution temporelle de l'absorbance à 530 nm, longueur d'onde pour laquelle on considère que seul le colorant azoïque absorbe. La décoloration de la solution est due à la réaction supposée totale d'équation :



Connaissant le coefficient d'absorption molaire  $\varepsilon$  de l'érythrosine B à cette longueur d'onde ( $\varepsilon = 8,2 \cdot 10^4$  L/mol/cm), on détermine l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B.

On suppose que la réaction admet un ordre  $\alpha$  et que  $v = k[E127]^\alpha [ClO^-]^\beta$ .

7. Quelle est la couleur de l'érythrosine B ?
8. Expliquer pourquoi la concentration initiale en érythrosine B vaut  $[E127]_0 = 2,8 \cdot 10^{-6}$  mol/L après mélange. Calculer la concentration initiale des ions  $ClO^-$  après mélange, notée  $[ClO^-]_0$ .
9. Rappeler la relation entre l'absorbance A de la solution et la concentration de l'érythrosine B, notée E127.
10. En comparant les concentrations initiales de réactifs, proposer une expression simplifiée de la loi de vitesse. On note  $k_{app}$  la constante de vitesse apparente.
11. Dans l'hypothèse où  $\alpha$  est égal à 1, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B et donner sa solution.
12. Dans l'hypothèse où  $\alpha$  est égal à 2, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en érythrosine B et donner sa solution.



13. A partir des deux courbes précédentes obtenues à partir de la solution n°1, déterminer la valeur probable de  $\alpha$ . En déduire la valeur de la constante de vitesse apparente  $k_{app}^1$  à 298 K, en précisant l'unité choisie.

On exploite de même les résultats des manipulations 1, 2, 3 et 4.

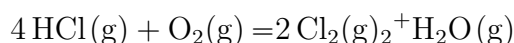
Solution n°	1	2	3	4
$[\text{ClO}^-]_0$ (mol/L)	0,080	0,160	0,240	0,320
$k_{app}$ (unité S.I.)		$4,40 \cdot 10^{-3}$	$6,60 \cdot 10^{-3}$	$8,80 \cdot 10^{-3}$

Pour une manipulation analogue correspondant à une concentration initiale en ions hypochlorite  $[\text{ClO}^-]_0$  égale à  $1,00 \cdot 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>, la constante de vitesse apparente  $k_{app}$  serait égale à  $2,75 \cdot 10^{-3}$  unités S.I..

14. Déterminer la valeur de l'ordre partiel  $\beta$  et la valeur de la constante de vitesse  $k$  à 298 K, en précisant l'unité choisie.

## C - Etude du procédé Deacon

En présence d'un catalyseur à base de sulfate ou de chlorure de cuivre déposé sur de la pierre ponce, le dichlore peut être préparé vers 800 K par oxydation du chlorure d'hydrogène selon l'équilibre de Deacon :



On néglige l'influence de la température sur les enthalpies standard de formation :

	HCl(g)	H <sub>2</sub> O(g)
Enthalpie standard de formation vers 900 K $\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	-92	-242

### Influence de la température sur l'équilibre

Soit un système contenant initialement exclusivement un mélange stœchiométrique de chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}(\text{g})$  ( $n_{\text{HCl}}^i = 4,0$  mol) et de dioxygène  $\text{O}_2(\text{g})$  ( $n_{\text{O}_2}^i = 1,0$  mol).

15. Indiquer les valeurs des enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^\circ$  pour le dioxygène  $\text{O}_2(\text{g})$  et pour le dichlore  $\text{Cl}_2(\text{g})$ . Justifier la réponse.
16. Calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$ . Indiquer – en justifiant brièvement – l'influence d'une élévation de la température sur la constante d'équilibre.
17. Expliquer pourquoi choisir, lors de la synthèse industrielle, une température comprise entre 700 K et 900 K plutôt qu'une température proche de 300 K.

### Choix de la température d'équilibre

Dans le système précédent, la pression  $P = 1,0$  bar est maintenue constante. L'équilibre de Deacon étant renversable, on cherche à connaître la température finale  $T_f$  au-dessus de laquelle le taux d'avancement final  $\tau$  est inférieur à 0,50.

18. Déterminer la composition du système à l'équilibre thermodynamique dans le cas où  $\tau = 0,50$
19. En déduire la valeur de la constante d'équilibre  $K^\circ(T_f)$  à la température  $T_f$ . Le résultat pourra être présenté sous forme d'une fraction irréductible.

On obtient  $K^\circ \simeq 5,6 \cdot 10^{-1}$ .

A la température  $T' = 450$  K, la constante d'équilibre  $K^\circ(T')$  est égale à  $3,2 \cdot 10^6$ . On note  $R$  la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314$  J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

20. Rappeler la relation de Van't Hoff. Après intégration, exprimer  $T_f$  en fonction de  $K^\circ(T_f)$ ,  $K^\circ(T')$ ,  $\Delta_r H^\circ$ ,  $R$  et  $T'$ .

On obtient  $T_f = 9,0 \cdot 10^2$  K.

### Choix de la température initiale

On cherche à déterminer quelle doit être la température initiale  $T_i$  pour que le système précédent – siège d'une transformation chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur calorifugé – atteigne la température  $T_f$  une fois l'équilibre thermodynamique établi.

21. Montrer que la variation d'enthalpie entre l'état initial et l'état d'équilibre thermodynamique s'annule.

On donne les capacités calorifiques molaires standard isobares – pour lesquelles on néglige l'influence de la température.

	HCl(g)	O <sub>2</sub> (g)
$C_{p,m}^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	29	29

22. En détaillant la réponse, exprimer  $T_i$  en fonction de  $T_f$ ,  $\Delta_r H^\circ$ ,  $C_{p,m}^\circ(\text{HCl(g)})$ ,  $C_{p,m}^\circ(\text{O}_2(\text{g}))$  et  $\tau$ . Déterminer la valeur numérique de  $T_i$  (rappel :  $\frac{116}{29} = 4$ ).

### Optimisation du procédé chimique

La température étant imposée, on cherche désormais à déterminer les conditions permettant d'optimiser le procédé Deacon. Pour cela, on considère un système contenant :

- une quantité  $n_1$  de chlorure d'hydrogène HCl(g) ;
- une quantité  $n_2$  de dioxygène O<sub>2</sub>(g) ;
- une quantité  $n_3$  de dichlore Cl<sub>2</sub>(g) ;
- une quantité  $n_4$  d'eau H<sub>2</sub>O(g) ;
- une quantité  $n_5$  de diazote N<sub>2</sub>(g) ;

On désigne par  $n_{tot}$  la quantité de matière totale.

23. Exprimer le quotient de réaction  $Q$  en fonction de  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ ,  $n_4$ ,  $n_{tot}$ ,  $P$  et  $p^\circ$
24. Indiquer à quoi est égal le quotient de réaction si l'équilibre thermodynamique est initialement établi.

On fait subir au système initialement à l'équilibre thermodynamique une élévation de la pression, à température et composition constantes.

25. Prévoir comment varie le quotient de réaction. En déduire dans quel sens est déplacé l'équilibre de Deacon.
26. Expliquer pourquoi, lors de la synthèse industrielle, la pression est malgré tout choisie égale à 1,0 bar.

On introduit dans le système initialement à l'équilibre thermodynamique du diazote (gaz inerte) à température et pression constantes.

27. Prévoir comment varie le quotient de réaction. En déduire dans quel sens est déplacé l'équilibre de Deacon.
28. Justifier, lors de la synthèse industrielle, l'emploi d'air plutôt que de dioxygène pur (obtenu par distillation de l'air liquide).