

Les halogènes

1^{ère} partie :

Quelques propriétés structurales

1.1 après avoir reçu un électron , un halogène acquiert la configuration stable du gaz noble ns^2np^6

1.2

1.2.1 $Z_F = 9$, F : $1s^22s^22p^5$

1.2.2 l'électronégativité χ mesure la tendance d'un atome à attirer le doublet de la liaison vers lui
 χ croit sur une colonne de bas en haut et sur une ligne de gauche à droite (i.e : comme un repère Oxy)

l'élément le plus électronégatif est le fluor F

1.3

1.3.1 Cl : $1s^22s^22p^63s^23p^5$

1.3.2 on a $a_{35} + a_{37} = 1$ et $M_{Cl} = 35 a_{35} + 37 a_{37} = 35.5 \text{ g mol}^{-1}$ soit : $a_{35} = 75\%$ et $a_{37} = 25\%$

1.3.3

1.3.3.1 le brome se trouve sous Br_2 (liquide) et l'iode sous forme de I_2 (solide)

1.3.3.2 :

élément	application
Fluor	dentifrice
chlore	eau de Javel
iode	sel iodé de cuisine
brome	pellicule d'un appareil photo

2^{ème} partie :

Cristallographie des halogénures ioniques

2.1 Structure du chlorure de césium

2.1.1 les Cs^+ occupent un réseau cubique simple translaté par $\vec{t} = \frac{\vec{a}}{2} + \frac{\vec{b}}{2} + \frac{\vec{c}}{2}$

2.1.2 suivant la diagonale principale du cube $\sqrt{3}a = 2r_{max} + 2R(Cl^-)$ or le contact hypothétique de deux Cl^- suivant un arrête $a = 2R(Cl^-)$ soit $r_{max} = (\sqrt{3} - 1)R(Cl^-) = 0.132 \text{ nm}$

2.1.3 $R(Cs^+) = 0.169 \text{ nm} > r_{max}$ le contact sera suivant la diagonale principale
 donc $\sqrt{3}a = 2R(Cs^+) + 2R(Cl^-)$ soit $a = 0.404 \text{ nm}$

2.1.4 $C = \frac{V_{occupe}}{V_{maille}} = \frac{1 \times (\frac{4}{3}\pi R_-^3 + \frac{4}{3}\pi R_+^3)}{a^3} = 68.3\%$

2.2 Structure du chlorure de sodium

2.2.1 les Na^+ occupent un réseau cubique à faces centrées translaté par $\vec{t} = \frac{\vec{a}}{2}$

2.2.2 suivant l'arête du cube $a = 2r_{max} + 2R(Cl^-)$ or le contact hypothétique de deux Cl^- suivant la diagonale d'une face $\sqrt{2}a = 4R(Cl^-)$ soit $r_{max} = (\sqrt{2} - 1)R(Cl^-) = 0.075 \text{ nm}$

2.2.3 $R(Na^+) = 0.098 \text{ nm} > r_{max}$ le contact sera suivant l'arrête

donc $a = 2R(Na^+) + 2R(Cl^-)$ soit $a = 0.558 \text{ nm}$

2.2.4 $C = \frac{V_{occupe}}{V_{maille}} = \frac{4 \times (\frac{4}{3}\pi R_-^3 + \frac{4}{3}\pi R_+^3)}{a^3} = 66.2\%$

3^{ème} partie : À propos de l'eau de Javel

3.1 Dissolution du dichlore dans l'eau

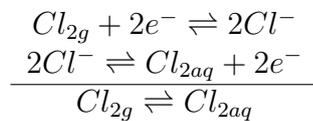
3.1.1 $v = (n + a) - (r + \varphi + q) = (1 + 2) - (0 + 2 + 0) = 1$, on ne peut choisir librement qu'un seul paramètre (T par exemple), autrement dit $P = f(T)$

3.1.2 à l'équilibre $A = 0$ soit $\mu_{aq} = \mu_g \implies \mu_{aq}^0 + RT \ln \frac{[Cl_2]}{C^0} = \mu_g^0 + RT \ln \frac{p_{Cl_2}}{p^0}$

3.1.3 $[Cl_2] = \frac{C^0 p_{Cl_2}}{p^0} \exp \frac{\mu_g^0 - \mu_{aq}^0}{RT}$ avec $C^0 = 1 \text{ mol l}^{-1}$ et $p^0 = 1 \text{ bar}$

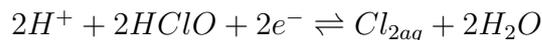
la constante $K = \exp \frac{\mu_g^0(T) - \mu_{aq}^0(T)}{RT}$ qui ne dépend que de la température

3.1.4 les deux demi-réactions s'écrivent



soit $K = 10^{2 \times \frac{E^0(Cl_{2g}/Cl^-) - E^0(Cl_{2aq}/Cl^-)}{0.06}}$ A.N : données $K = 46.4 \cdot 10^{-3}$

3.1.5 la demi-réaction pour le couple $HClO/Cl_{2aq}$ s'écrit



Nernst $E = E^0_{(HClO/Cl_{2aq})} + \frac{0.06}{2} \log \frac{h^2[HClO]^2}{[Cl_2]}$

d'après 3.1.3 $[Cl_2] = K p_{Cl_2}$ soit $E = (E^0_{(HClO/Cl_{2aq})} + \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{K}) + \frac{0.06}{2} \log \frac{h^2[HClO]^2}{p_{Cl_2}}$

donc $E^0_{(HClO/Cl_{2g})} = E^0_{(HClO/Cl_{2aq})} + \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{K}$

$$\implies E^0_{(HClO/Cl_{2aq})} = E^0_{(HClO/Cl_{2g})} + \frac{0.06}{2} \log K = 1.59 \text{ V}$$

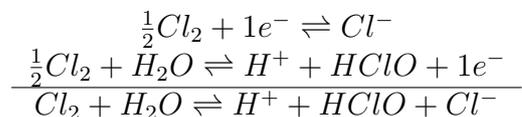
3.2 Dismutation du dichlore

3.2.1 $n.o(Cl) = +I$

3.2.2 Lewis $H - \overline{O} - \overline{Cl}$ de formule AB_2E_2 selon VSEPR la molécule sera de forme en "V"

3.2.3 le dichlore appartient aux couples $HClO/Cl_{2aq}$ et Cl_2/Cl^-

soit les deux demi-réactions



3.2.4 $K_D = 10^{1 \times \frac{E^0_{(Cl_{2aq}/Cl^-)} - E^0_{(HClO/Cl_{2aq})}}{0.06}} = 6.8 \cdot 10^{-4}$

3.2.5 $K_D = \frac{[HClO][Cl^-]h}{[Cl_2]} \implies \beta = \frac{[HClO][Cl^-]}{[Cl_2]}$

le cas $\beta = 1$ est la limite entre les domaines de prédominance du réactif Cl_2 d'une part et des espèces produites $HClO$ et Cl^- d'autre part

$$pH_D = -\log K_D = 3.16$$

si $pH < pH_D \implies \beta < 1 \implies Cl_2$ est majoritaire, il n'y a pas dismutation

si $pH > pH_D \implies \beta > 1 \implies Cl_2$ est minoritaire, il y a dismutation

3.2.6 pour avoir la dismutation du dichlore

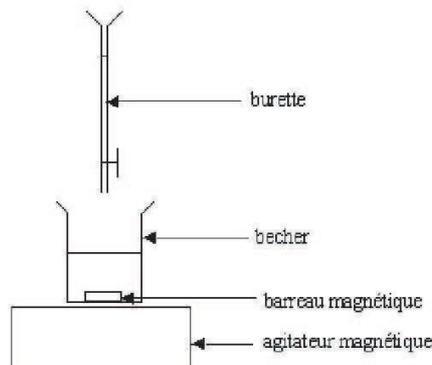
après l'ajout de HCl on obtient une eau de Javel acide tel que $pH < pH_D$, le Cl_{2aq} est majoritaire et d'après 3.1.1, il y aura dégagement de Cl_{2g} qui est très toxique!

3.3 Dosage d'une eau de Javel

3.3.1 Mode opératoire

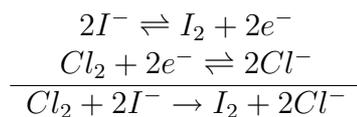
3.3.2 en milieu acide l'élément chlore est sous la seule forme Cl_2 qu'on veut doser

3.3.3 :

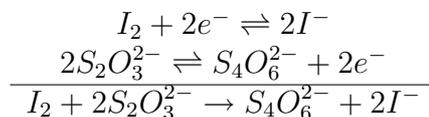


3.3.4 barreau et agitateur magnétique

3.3.5 les deux demi-réactions s'écrivent



3.3.6 les deux demi-réactions s'écrivent



3.3.7 à l'équivalence $\frac{n(S_2O_3^{2-})}{2} = n(I_2) = n(Cl_2) \implies n(Cl_2) = \frac{v_e \times 0.1}{2}$

3.3.8 soit n_0 le nombre de moles dans 1L d'eau de Javel commercial

dans 20 mL on a $n_1 = \frac{n_0}{1} \times 0.020 \text{ mol}$, en complétant avec l'eau distillée (180 mL), la quantité de matière de Cl_2 dans S_1 est inchangé

dans 10 mL de S_1 on a $n(Cl_2) = \frac{n_1}{0.200} \times 0.010 \text{ mol} = \frac{n_0 \times 0.020 \times 0.010}{0.200} \text{ mol}$

finalement $n_0 = 1000 \times n(Cl_2) = 1000 \times \frac{16.5 \cdot 10^{-3} \times 0.1}{2} \text{ mol} = 0.825 \text{ mol}$

dans les conditions normales le volume molaire du gaz parfait Cl_2 est $V_m = \frac{V}{n_0} = 22.4 \text{ L mol}^{-1}$
soit $V = 0.825 \times 22.4 \text{ L} = 18.5 \text{ L}$ donc $D^\circ = 18.5^\circ$

3.3.9 la quantité de matière de I_2 utile est $n(I_2) = \frac{16.5 \cdot 10^{-3} \times 0.1}{2} \text{ mol} = 0.825 \text{ mmol}$

or la masse de KI ajoutée est 2g càd $n(I^-)_{ajoute} = \frac{2}{39.1+127} \text{ mol} = 12 \text{ mmol} > 2 \times 0.825 \text{ mmol}$
c'est donc bien un excès

c'est nécessaire pour transformer tout les Cl_2 existant, sinon la relation $n(Cl_2) = n(I_2)$ serait fausse!

4^{ème} partie :

Cinétique d'hydrolyse d'un iodoalcane

4.1 Étude théorique

	$R - I$	H_2O	$R - OH$	I^-	H^+
$t = 0$	a	-	0	0	-
$t > 0$	a-x	-	x	x	-

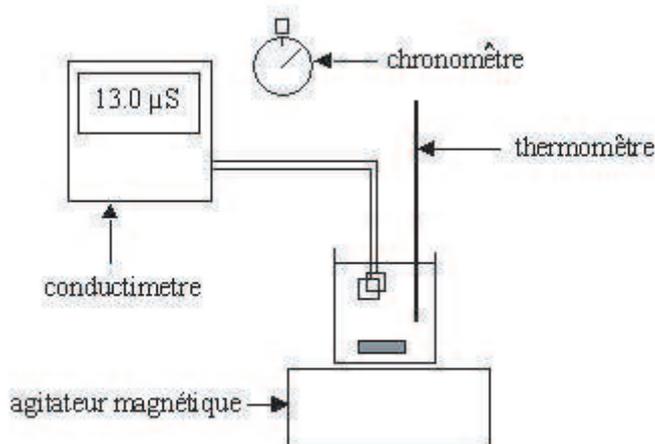
4.1.1 on a $\frac{d[R]}{dt} = -k[R]^1$ soit $\dot{x} = k(a - x)$ donc $x(t) = a + B \exp -kt$ or à $t = 0$ $x(0) = 0$
soit $x(t) = a(1 - \exp -kt)$

4.1.2 on a $b = \frac{a-x_i}{a-x_{i+1}} = \frac{a \exp -kt_i}{a \exp -kt_{i+1}} = \exp(k\Delta t)$ est une constante

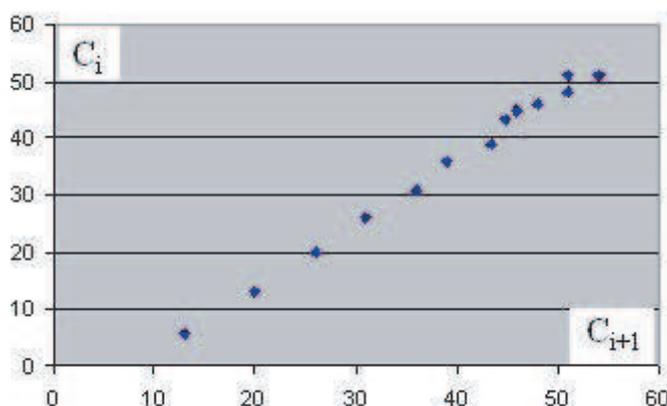
on a $a - x_i = b(a - x_{i+1})$ donc $x_i = a(1 - b) + bx_{i+1}$, $x_i = f(x_{i+1})$ est une droite

4.2 Mesures expérimentales

4.2.1 :



4.2.2 :



on a $C_i = \lambda x_i$ avec λ est une constante de proportionnalité

soit $C_i = bC_{i+1} + \lambda a(1 - b)$, la pente de la courbe $b = \frac{51-5.5}{54-13} = 1.1$ or $b = \exp(k\Delta t)$

soit $k = \frac{\ln b}{\Delta t} = 7.9 \cdot 10^{-4} s^{-1}$

ceci vérifie d'une part que l'ordre de la réaction en $R - I$ est bien un, et d'autre par la constante de temps de la cinétique est $\tau = \frac{1}{k} = 21 \text{ min}$, la réaction est relativement lente!

fin du corrigé