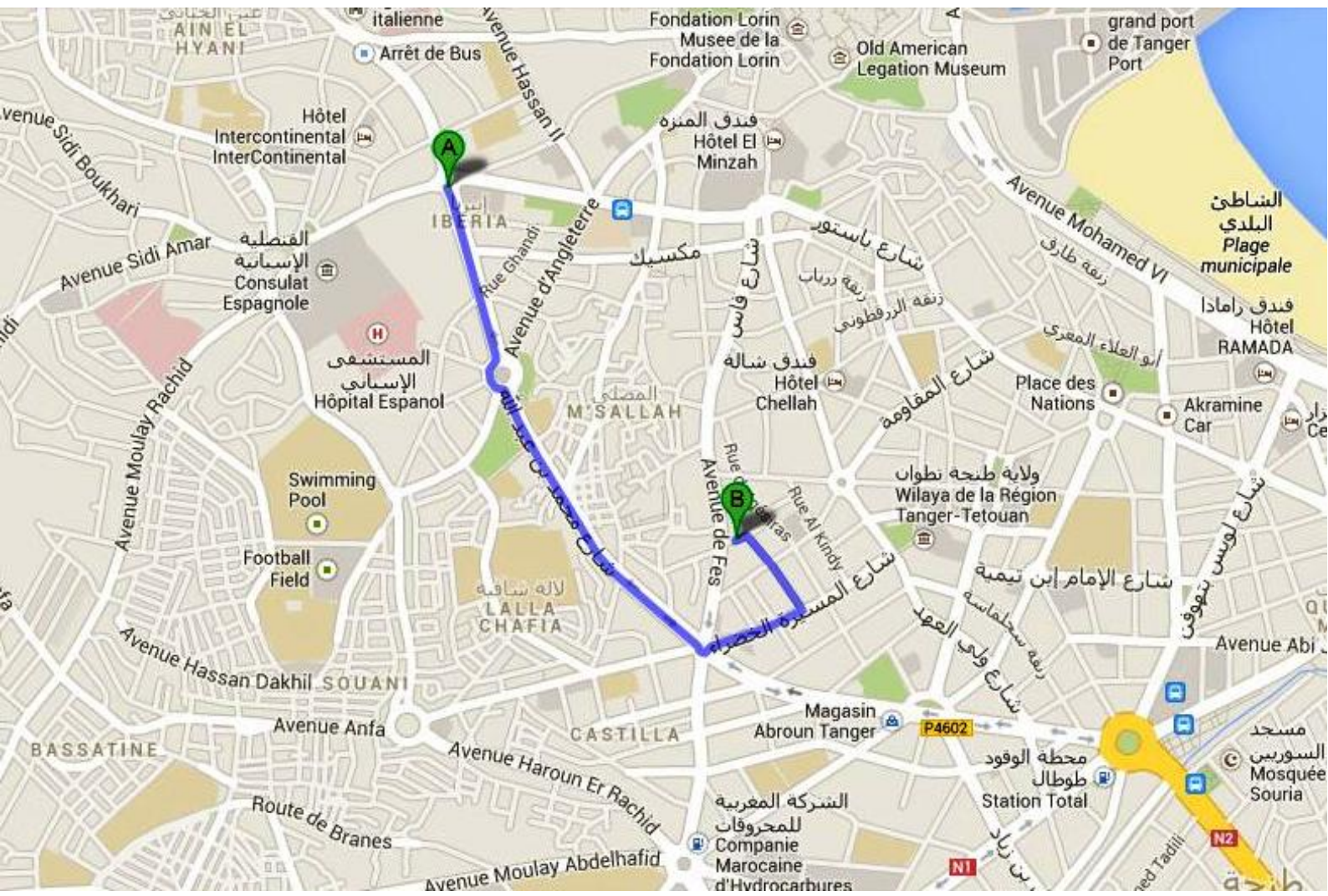




www.al9ahira.wordpress.com



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

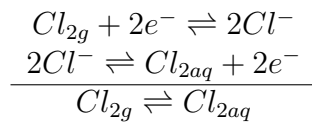
3.1.1 $v = (n + a) - (r + \varphi + q) = (1 + 2) - (0 + 2 + 0) = 1$, on ne peut choisir librement qu'un seul paramètre (T par exemple), autrement dit $P = f(T)$

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 $p^0 = 1 \text{ bar}$

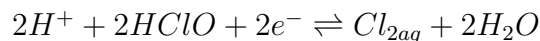
la constante $K = \exp \frac{\mu_g^0(T) - \mu_{aq}^0(T)}{RT}$ qui ne dépend que de la température

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

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

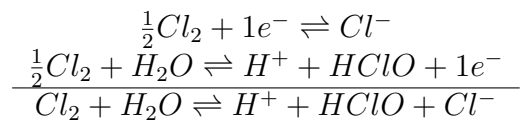
3.2 Dismutation du dichlore

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

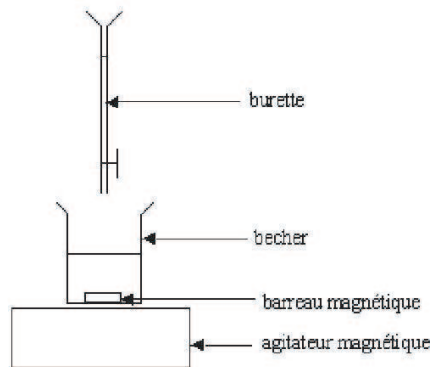
après l'ajout de HCl on obtient une eau de Javel acide tel que $pH < pH_D$, le Cl_{2aq} est majoritaire et d'après 3.1.1, il y aura dégagement de Cl_{2g} qui est très toxique!

3.3 Dosage d'une eau de Javel

3.3.1 Mode opératoire

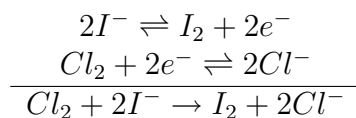
3.3.2 en milieu acide l'élément chlore est sous la seule forme Cl_2 qu'on veut doser

3.3.3 :

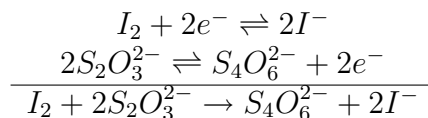


3.3.4 barreau et agitateur magnétique

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	-

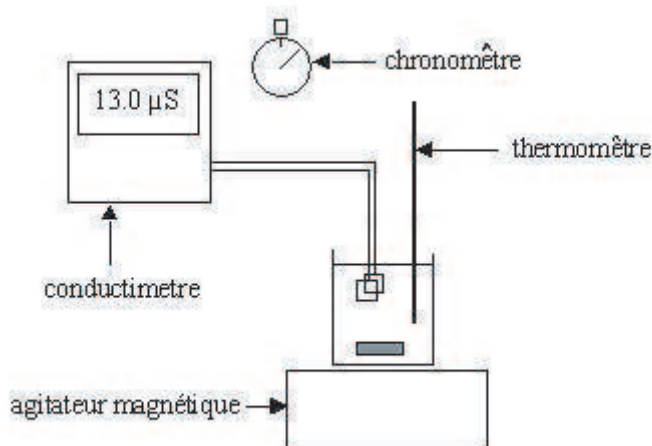
4.1.1 on a $\frac{d[R]}{dt} = -k[R]^1$ soit $\dot{x} = k(a - x)$ donc $x(t) = a + B \exp -kt$ or à $t = 0$ $x(0) = 0$
soit $x(t) = a(1 - \exp -kt)$

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

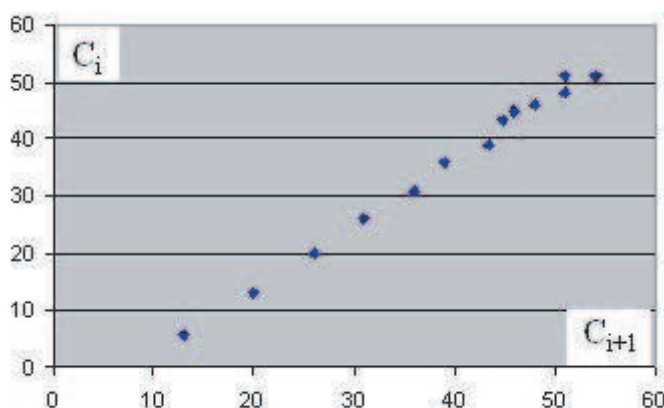
on a $a - x_i = b(a - x_{i+1})$ donc $x_i = a(1 - b) + bx_{i+1}$, $x_i = f(x_{i+1})$ est une droite

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

La Librairie Papeterie Le Caire a maintenu, depuis son origine, comme principal objectif l'entière satisfaction de l'étudiant en lui présentant l'un des plus larges choix de livres universitaires.

Ainsi, après de nombreuses années d'adaptation continue à la demande de l'étudiant et dans le but d'amélioration constante, nous avons créé ce site pour vous atteindre plus rapidement, en maintenant les niveaux de qualité qui nous caractérisent.

La Librairie Papeterie Le Caire se propose également, à travers ce site, de contribuer, dans la mesure du possible, à fournir toute l'information recherchée par l'étudiant et de participer à sa réussite académique.

Adresse de contact

pour les étudiants désireux d'acquérir des livres de prépas :

7, rue Égypte

Tél : 0539 – 34 33 20

Tanger, Maroc

www.al9ahira.wordpress.com