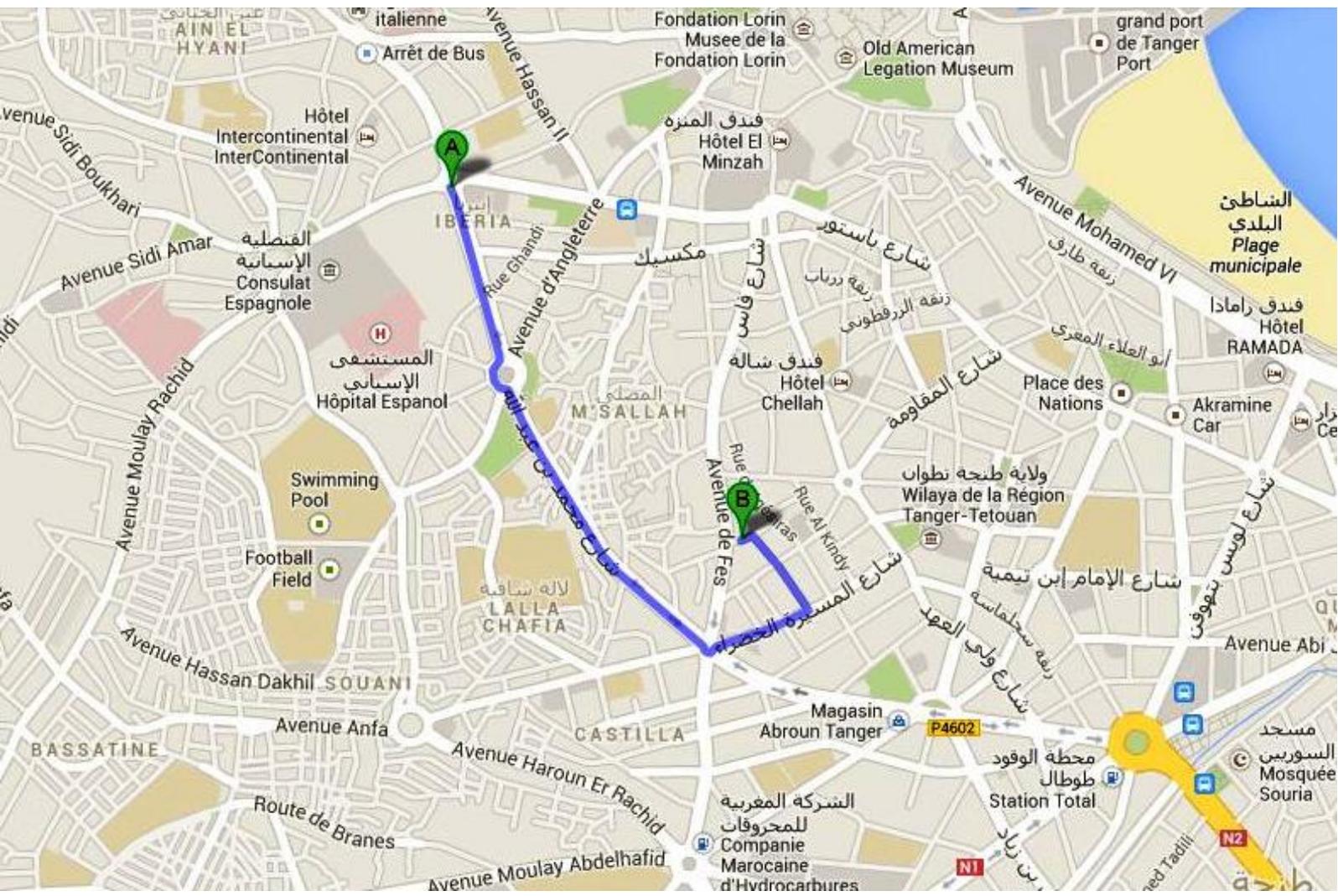




[www.al9ahira.wordpress.com](http://www.al9ahira.wordpress.com)



## Les halogènes

### 1<sup>ère</sup> 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  $\chi$  mesure la tendance d'un atome à attirer le doublet de la liaison vers lui  
 $\chi$  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<sup>ème</sup> 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<sup>ème</sup> partie :  
À propos de l'eau de Javel

**3.1 Dissolution du dichlore dans l'eau**

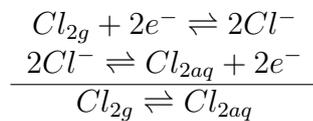
**3.1.1**  $v = (n + a) - (r + \varphi + q) = (1 + 2) - (0 + 2 + 0) = 1$  , on ne peut choisir librement qu'un seul paramètre (T par exemple), autrement dit  $P = f(T)$

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

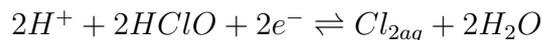
la constante  $K = \exp \frac{\mu_g^0(T) - \mu_{aq}^0(T)}{RT}$  qui ne dépend que de la température

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

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

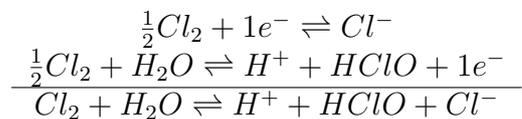
**3.2 Dismutation du dichlore**

**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

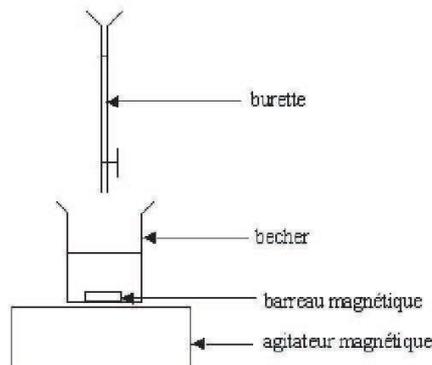
après l'ajout de  $HCl$  on obtient une eau de Javel acide tel que  $pH < pH_D$ , le  $Cl_{2aq}$  est majoritaire et d'après 3.1.1, il y aura dégagement de  $Cl_{2g}$  qui est très toxique!

## 3.3 Dosage d'une eau de Javel

### 3.3.1 Mode opératoire

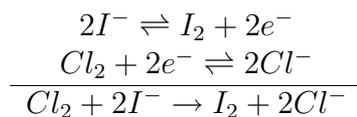
3.3.2 en milieu acide l'élément chlore est sous la seule forme  $Cl_2$  qu'on veut doser

3.3.3 :

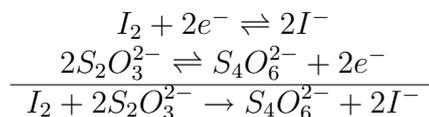


3.3.4 barreau et agitateur magnétique

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<sup>ème</sup> 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	-

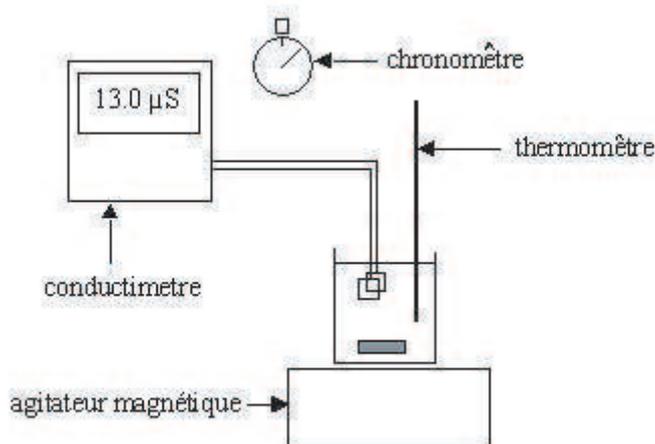
4.1.1 on a  $\frac{d[R]}{dt} = -k[R]^1$  soit  $\dot{x} = k(a - x)$  donc  $x(t) = a + B \exp -kt$  or à  $t = 0$   $x(0) = 0$   
soit  $x(t) = a(1 - \exp -kt)$

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

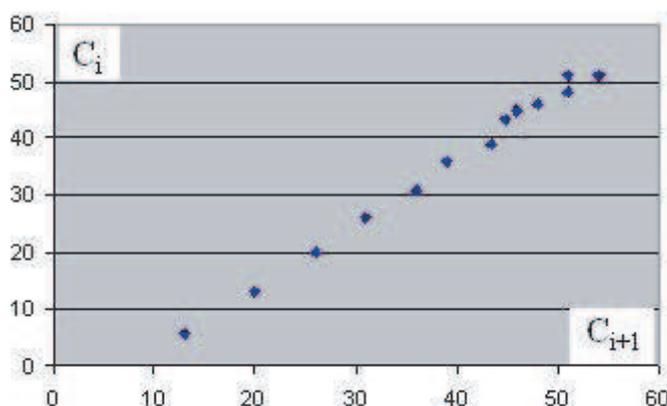
on a  $a - x_i = b(a - x_{i+1})$  donc  $x_i = a(1 - b) + bx_{i+1}$ ,  $x_i = f(x_{i+1})$  est une droite

## 4.2 Mesures expérimentales

4.2.1 :



4.2.2 :



on a  $C_i = \lambda x_i$  avec  $\lambda$  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](http://www.al9ahira.wordpress.com)*