

I-D'après bac Antilles-Guyane –Septembre 2002

Un comprimé d'aspirine effervescent est mis dans un verre d'eau. Entre l'aspirine, principe actif du médicament, et l'ion hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$ , se produit une réaction dont l'équation est :



On envisage de reproduire la réaction 1 au laboratoire en mettant en contact un comprimé « d'aspirine 500 » non effervescent, qui contient donc 500 mg de principe actif et une solution d'hydrogénocarbonate de sodium.

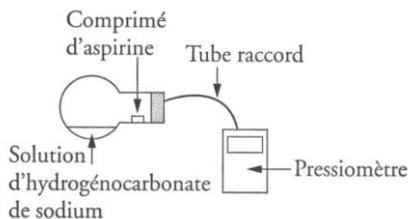
1- La solution d'hydrogénocarbonate de sodium introduite dans le ballon a un volume  $V_1 \approx 10 \text{ mL}$  et une concentration  $C_1 \approx 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Vérifier que la solution permet la consommation totale de l'aspirine contenue dans un comprimé (la masse molaire de l'aspirine est  $M \approx 180 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

La solution utilisée contient  $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ L}$  soit  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  ou encore  $5,0 \text{ mmol}$  d'ions  $\text{HCO}_3^-$ . Le comprimé contient  $0,500 \text{ g} / 180 \text{ g.mol}^{-1}$  soit  $2,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  ou encore  $2,78 \text{ mmol}$  de molécules  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ .

La réaction entre ces deux espèces consommant autant de chaque réactifs (coefficients stœchiométriques égaux), c'est l'espèce la moins nombreuse au départ qui va disparaître complètement. L'aspirine va donc bien être complètement consommée dans cette réaction.

2- La réaction est suivie par une méthode physique : mesure de la pression à l'intérieur d'une enceinte étanche. Schéma de principe avant mise en contact des réactifs :



Lorsque le ballon est placé verticalement, le comprimé tombe dans la solution et la réaction « démarre ».

Données expérimentales : Volume total de l'enceinte jusqu'au bouchon :  $V = 300 \text{ mL}$ .

Température expérimentale :  $T = 299 \text{ K}$ .

Constante  $R$  des gaz parfaits  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}$ .

Montrer que la surpression notée  $\Delta P$  dans le ballon (différence entre la pression mesurée par le pressiomètre et la pression initiale de l'air dans le ballon) ainsi que l'avancement  $x$  de la réaction vérifient la relation :  $x = a \cdot \Delta P$  où  $a$  est une constante de proportionnalité dont on donnera l'expression littérale puis la valeur en  $\text{mol.Pa}^{-1}$ .

La loi de comportement des gaz (dite « loi des gaz parfaits ») stipule que l'état d'un gaz est décrit par la valeur de quatre paramètres (sa pression  $P$ , le volume qui lui est offert  $V_{\text{gaz}}$ , la quantité  $n$  de molécules qu'il contient et la température  $T$ . Si la valeur d'un de ces paramètres change alors au

moins un autre paramètre change aussi mais la quantité  $\frac{P \cdot V_{\text{gaz}}}{n \cdot T}$  ne change pas. Mieux encore : la

valeur de ce rapport ne dépend pas de la nature du gaz, c'est une constante universelle de la physique qui vaut  $8,31 \text{ Pa.m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Si on applique cette loi de comportement successivement :

- à l'air contenu dans le récipient au départ :  $P_{\text{ini}} \cdot (V - V_1) = n_{\text{air}} \cdot R \cdot T$  où  $P_{\text{ini}}$  est la pression initiale et  $n_{\text{air}}$  la quantité de molécules d'air contenu dans le ballon. Le volume offert au gaz vaut, ici,  $V - V_1$ .

- au mélange gazeux dans le ballon à un instant donné (l'air du début auquel se sont ajoutées les molécules  $\text{CO}_2$  apparues par la réaction à cet instant) :  $P \cdot (V - V_1) = (n_{\text{air}} + n_{\text{CO}_2}) \cdot R \cdot T$

Par soustraction membre à membre des deux relations obtenues, on obtient :  $\Delta P = \frac{R.T}{V - V_1} \cdot n_{\text{CO}_2}$

Et puisque tous les coefficients stœchiométriques du bilan de la réaction sont égaux à 1, la quantité de molécules  $\text{CO}_2$  apparues s'identifie, à chaque instant, à l'avancement  $x$  de la réaction :

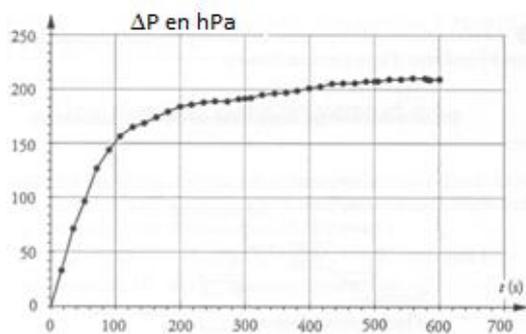
$$\Delta P = \frac{R.T}{V - V_1} \cdot x \text{ ou encore } x = \frac{V - V_1}{R.T} \cdot \Delta P$$

Autrement dit, l'avancement  $x$  de la réaction est, à chaque instant, proportionnelle à la surpression  $\Delta P$ .

Le coefficient de proportionnalité, noté  $a$  dans la suite, vaut  $\frac{V - V_1}{R.T}$

Application numérique :  $a \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{V - V_1}{R.T} = \frac{(300 - 10) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{8,31 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 299 \text{ K}} = 1,17 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{Pa}^{-1}$

3- La courbe ci-dessous donne l'évolution observée de la surpression  $\Delta P$  :



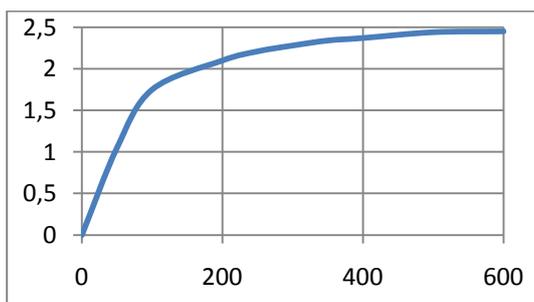
Calculer l'avancement en mmol aux instants 100 s, 400 s et 600 s.

A la précision de la lecture sur le graphique, on peut réaliser le tableau suivant :

t en s	100	400	600
$\Delta P$ lu sur le graphe (en Pa)	$1,5 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^4$
x calculé (en mmol)	1,75	2,3	2,45

Tracer l'allure de la courbe donnant l'avancement  $x$  en fonction du temps :

Ici  $x$  (en mmol) en fonction de  $t$  (en s) :



4- Peut-on considérer que la réaction est terminée au bout de 10 minutes. Pourquoi ?

Au bout de 10 minutes, soit 600 secondes, la courbe est pratiquement dans sa phase asymptotique (elle peut être assimilée à une droite horizontale). Autrement dit,  $x$  ne change pratiquement plus et on peut ainsi considérer que la réaction est terminée.

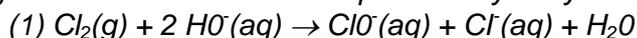
5- En déduire la masse d'aspirine contenue dans le comprimé. Comparer à la valeur indiquée.

En se basant sur un avancement final de 2,45 mmol, on peut déduire que 2,45 mmol de molécules ont été consommées soit une masse de  $2,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  soit 0,44 g environ. Ce qui représente environ 12% d'écart à la valeur indiquée de 0,500 g.

## II- ETUDE DE LA DECOMPOSITION DE L'EAU DE JAVEL (Inde avril 2002)

### DONNEES :

L'eau de javel est un produit courant très utilisé pour son pouvoir désinfectant. Elle peut être obtenue en dissolvant du dichlore gazeux dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium selon l'équation :



Lors de la préparation de l'eau de Javel, les ions  $\text{HO}^-$  sont introduits en excès. Le pH de l'eau de javel est compris entre 11 et 12.

Masse molaire atomique du chlore :  $M(\text{Cl}) \approx 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Les propriétés de l'eau de javel sont dues au caractère oxydant des ions hypochlorites  $\text{ClO}^-$ .

Ces ions peuvent donner lieu à diverses réactions, dans lesquelles interviennent différents facteurs : pH, concentrations, température, catalyseurs (ions métalliques), rayonnements (UV).

En particulier les ions hypochlorite réagissent avec l'eau :

- en milieu basique, selon l'équation-bilan : (2)  $\text{ClO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$
- en milieu acide, selon l'équation-bilan : (3)  $\text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}$

Quelques recommandations lues sur les emballages d'eau de Javel

- Conserver au frais, à l'abri du soleil et de la lumière.
- Ne pas utiliser en combinaison avec d'autres produits ; au contact d'un acide, dégage un gaz toxique.

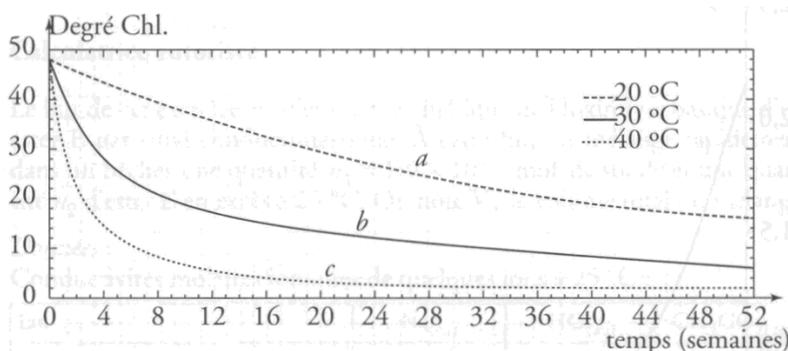
Concentration d'une eau de Javel :

Elle est souvent définie par le degré chlorométrique ( $^\circ\text{chl}$ ). C'est le volume (exprimé en litres) de dichlore gazeux, mesuré dans les conditions normales de température et de pression ( $0^\circ\text{C}$  et  $1013 \text{ hPa}$ ), qu'il faudrait utiliser pour fabriquer 1 litre de cette eau de javel selon l'équation (1). Par exemple, une eau de Javel à  $5^\circ \text{chl}$  est une solution qui a été fabriquée en faisant réagir 5 L de gaz dichlore pour 1 L de solution.

Le tableau suivant donne les concentrations des eaux de javel commerciales courantes :

Conditionnement	en flacons (1 ou 2 L)	en berlingots (concentré)
$^\circ\text{chl}$	$12^\circ$	$48^\circ$

La figure 1 ci-après précise l'évolution de la réaction (2) à différentes températures.



### QUESTIONS

Les réponses qualitatives doivent être justifiées.

1- Dédire de la définition du degré chlorométrique la concentration en ions hypochlorite  $[\text{ClO}^-]$  dans une eau de javel à  $48^\circ \text{chl}$ .

D'après la définition que donne l'énoncé, 1 litre d'une telle solution a été obtenue en dissolvant 48 L de gaz dichlore pris dans les conditions, dites « normales » de température et de pression.

Le volume molaire des gaz, dans ces conditions, valant  $22,4 \text{ L.mol}^{-1}$ , on déduit la quantité de molécules  $\text{Cl}_2$  qui ont réagi dans la synthèse de ce litre d'eau de Javel :  $48 \text{ L} / 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$  soit 2,1 mol environ.

D'après le bilan de la réaction, il se forme autant d'ions  $\text{ClO}^-$  dans la solution qu'il n'y a eu de molécules  $\text{Cl}_2$  consommées (coefficients stœchiométriques identiques pour les deux espèces). C'est-à-dire 2,1 mol environ

La concentration en ions hypochlorite dans cette eau de javel vaut donc  $2,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Remarques :

- ce genre de solution commerciale est plutôt concentrée. Il faudra l'utiliser assez rapidement (voir plus loin dans l'exercice) et la diluer assez fortement pour un usage habituel tout en prenant des précautions (notamment éviter le contact direct avec la peau...)

- on peut retrouver rapidement la valeur du volume molaire, noté  $V_m$ , des gaz (peu importe leur nature) à une température et une pression données en utilisant la loi de gaz (voir l'énoncé complet dans l'exercice I) :  $V_m$  est le volume occupé par une mole d'un gaz quelconque dans ces conditions. Ainsi,

$$V_m = \frac{R.T}{P} = \frac{8,31 \text{ Pa.m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 273 \text{ K}}{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 2,24 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. L'examen de la figure 1 met en évidence l'influence de deux facteurs cinétiques.

2.1 Quels sont ces deux facteurs cinétiques ? Indiquer explicitement les comparaisons effectuées.

2.2 La recommandation « conserver au frais » vous semble-t-elle justifiée ?

2.3 Aucun délai d'utilisation ne figure sur les flacons d'eau de Javel contrairement aux berlingots. Justifier cette différence.

Il s'agit, bien sûr, des facteurs cinétiques température, d'une part et concentrations des réactifs d'autre part :

Pour une même concentration initiale en réactifs (ici  $48^\circ\text{C}$ ), la réaction de dégradation sera plus rapide si la température est plus élevée (la courbe a est toujours au-dessus de la courbe b qui, elle-même est toujours au-dessus de la courbe c).

Par ailleurs, la pente de chacune des courbes diminue quand on la parcourt. Autrement dit, pour une solution moins concentrée, la dégradation est plus lente.

3. Montrer, en proposant un « scénario » plausible, que la réaction de fabrication de l'eau de javel est une réaction d'oxydoréduction et plus exactement une dismutation du dichlore (c'est-à-dire une réaction d'oxydo-réduction où les molécules  $\text{Cl}_2$  sont ampholytes).

Il s'agit d'interpréter la réaction globale  $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow \text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$  comme le résultat d'une oxydation simultanée avec une réduction.

Le schéma de base serait :

Oxydation :  $\dots \rightarrow \dots + e^-$

Réduction :  $\dots + e^- \rightarrow \dots$

Puisque l'énoncé suggère une dismutation, des molécules  $\text{Cl}_2$  sont réactives à la fois dans l'oxydation et dans la réduction :

Oxydation :  $\text{Cl}_2 + \dots \rightarrow \dots + e^-$

Réduction :  $\text{Cl}_2 + \dots + e^- \rightarrow \dots$

La question est de savoir si les ions  $\text{ClO}^-$  sont créés lors de la réduction ou de l'oxydation. De même pour les ions  $\text{Cl}^-$ .

Un schéma très simple de réduction crée des ions  $\text{Cl}^-$  en solution :  $\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$ . Ce schéma est évidemment plausible au sens où il tient compte des contraintes de conservation (éléments, c'est à dire noyaux et charges) et de présence réelle des réactifs (il y a bien des molécules  $\text{Cl}_2$  au départ).

Dans ces conditions, l'oxydation s'écrirait  $\text{Cl}_2 + \dots \rightarrow \text{ClO}^- + \dots + e^-$ . Ce bilan ne peut être compatible avec les lois de conservation qu'en faisant intervenir les espèces  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$  qui sont effectivement présentes dès le départ dans le mélange réactionnel :  $\text{Cl}_2 + 4 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{ClO}^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 e^-$ .

Le bilan global s'écrit alors  $2 \text{Cl}_2 + 4 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^- + 2 \text{ClO}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$  ou, après simplification de tous les coefficients par 2, donne bien le bilan donné.

4. Quel est le gaz toxique dont il est question dans les recommandations ?

La recommandation est d'éviter « le contact de l'eau de javel avec un acide, car cela dégage un gaz toxique ». La réaction (3) indique que le gaz formé en présence d'ions  $\text{H}^+$  est du gaz dichlore. Pour information, le dichlore est un gaz jaune-vert, à odeur suffocante. En dehors de ses applications dans l'industrie chimique, il fût utilisé comme gaz asphyxiant pendant la guerre de 1914-1918 avant d'être interdit par les conventions internationales.

5. Quelle masse de dichlore gazeux faut-il utiliser pour obtenir 1000 L d'eau de Javel à 48° chl ?

A la question 1-), on a établi qu'un litre d'eau de Javel à 48°Cl nécessitait 2,1 mol de molécules  $\text{Cl}_2$ . On en déduit que 1000 L de cette solution nécessitera 2,1 kmol de ces molécules.

La masse nécessaire de gaz dichlore vaut ainsi  $2,1 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot 71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  soit  $1,5 \cdot 10^5 \text{ g}$  ou  $1,5 \cdot 10^2 \text{ kg}$  ou 0,15 tonne.