Traitement de l'eau d'une piscine

Bac S 2005 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Identifier les deux couples oxydant/réducteur mis en jeu dans l'équation 1 modélisant l'électrolyse.

Les réactifs de l'équation 1 sont H_2O et Cl^- ; les produits observés sont H_2, Cl_2 et HO^-. Parmi les couples donnés, ceux qui associent ces espèces sont :

H_2O / H_2 (g) et Cl_2 (g) / Cl^- (aq)

MÉTHODE
Dans une équation d'oxydoréduction, chaque couple a un membre de chaque côté : on cherche, dans la liste fournie, les couples dont une espèce est réactif et l'autre produit.

1.2 En déduire l'espèce chimique oxydée.

Une espèce oxydée est un réducteur qui cède des électrons. Parmi les réactifs, Cl^- est le réducteur du couple Cl_2 / Cl^- :

$$2\,Cl^-\,(aq) = Cl_2\,(g) + 2\,e^-$$

L'espèce oxydée est l'ion chlorure Cl^-.

COMPRENDRE
L'eau, elle, est l'oxydant du couple H_2O / H_2 : elle est réduite selon $2\,H_2O + 2\,e^- = H_2\,(g) + 2\,HO^-\,(aq)$, ce qui explique l'apparition des ions hydroxyde.

1.3 Identifier l'électrode (A ou B) à laquelle se produit l'oxydation. Quel gaz se dégage à cette électrode ?

D'après le sens du courant I sur la figure 1, l'électrode B est reliée à la borne $+$ du générateur. Les électrons circulent en sens inverse du courant : ils quittent l'électrode B vers la borne $+$. Ils sont donc libérés à l'électrode B, où a lieu l'oxydation $2\,Cl^- = Cl_2 + 2\,e^-$.

L'oxydation se produit à l'électrode B (anode) ; il s'y dégage du dichlore Cl_2.

PIÈGE
Raisonner comme pour une pile. Dans une électrolyse, le générateur impose le sens du courant : l'anode, siège de l'oxydation, est l'électrode reliée à sa borne positive.

2.1.1 Compléter le tableau d'avancement de l'équation 1 fourni en annexe.

D'après les demi-équations, $2\,Cl^- = Cl_2 + 2\,e^-$ et $2\,H_2O + 2\,e^- = H_2 + 2\,HO^-$: deux électrons sont échangés chaque fois que l'équation 1 se produit une fois. Pour un avancement x, la quantité d'électrons échangés est donc $2x$.

Voir le tableau complété : $n(Cl^-)_i - 2x$; x ; x ; $2x$; électrons : $2x$ (mêmes expressions avec x_f à l'état final).

PIÈGE
Les électrons n'apparaissent pas dans l'équation 1 : pour remplir la dernière colonne, il faut revenir aux demi-équations et compter les électrons transférés.

	Avancement	2 H_2O	+ 2 Cl^-(aq) =	H_2(g) +	Cl_2(g) +	2 HO^-(aq)	Quantité (mol) d'électrons
État initial	0	excès	$n(Cl^-)_i$	0	0	0	0
État en cours de transformation	x	excès	$n(Cl^-)_i - 2x$	x	x	2x	2x
État final	x_f	excès	$n(Cl^-)_i - 2x_f$	x_f	x_f	$2x_f$	$2x_f$

2.1.1 · Annexe complétée : tableau d'avancement de l'équation 1

2.1.2 En déduire la relation entre la quantité $n(\mathrm{e}^-)$ d'électrons échangés et la quantité $n_1(\mathrm{Cl_2})$ de dichlore formé lors de la réaction d'équation 1.

D'après le tableau : $n(\mathrm{e}^-) = 2x$ et $n_1(\mathrm{Cl_2}) = x$.

$$n(\mathrm{e}^-) = 2\,n_1(\mathrm{Cl_2})$$

2.2 Établir la relation entre la quantité $n(\mathrm{ClO}^-)$ d'ions hypochlorite formés et la quantité $n_2(\mathrm{Cl_2})$ de dichlore consommé dans la réaction d'équation 2.

Dans l'équation 2, $\mathrm{Cl_2}$ et ClO^- ont le même nombre stœchiométrique, égal à 1 : une mole de dichlore consommée donne une mole d'ions hypochlorite.

$$n(\mathrm{ClO}^-) = n_2(\mathrm{Cl_2})$$

2.3 La transformation associée à l'équation 2 étant totale et rapide, en déduire la relation entre $n(\mathrm{e}^-)$ et $n(\mathrm{ClO}^-)$.

La transformation 2 étant rapide et totale, tout le dichlore formé par l'électrolyse est aussitôt consommé : $n_2(\mathrm{Cl_2}) = n_1(\mathrm{Cl_2})$.

Alors $n(\mathrm{ClO}^-) = n_1(\mathrm{Cl_2}) = \dfrac{n(\mathrm{e}^-)}{2}$.

$$n(\mathrm{e}^-) = 2\,n(\mathrm{ClO}^-)$$

COMPRENDRE
L'équation 1 produit $2x$ mol de HO^- pour x mol de $\mathrm{Cl_2}$: exactement les proportions de l'équation 2. Aucun des deux réactifs n'est en défaut, tout le dichlore peut réagir.

2.4 En déduire et calculer la quantité de matière maximale d'ions hypochlorite que peut fournir cet appareil en une heure de fonctionnement.

Données utiles $I = 20\ \mathrm{A}$; $\Delta t = 1\ \mathrm{h} = 3600\ \mathrm{s}$; $N_A \cdot e = 1{,}0 \times 10^5\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$

Quantité d'électricité débitée : $Q = I\,\Delta t$.

Cette charge est portée par $n(\mathrm{e}^-)$ moles d'électrons, chacune de charge $N_A \cdot e$: $Q = n(\mathrm{e}^-)\,N_A\,e$.

Donc $n(\mathrm{e}^-) = \dfrac{I\,\Delta t}{N_A\,e}$ et, d'après 2.3 :

$$n(\mathrm{ClO}^-) = \frac{n(\mathrm{e}^-)}{2} = \frac{I\,\Delta t}{2\,N_A\,e} = \frac{20 \times 3600}{2 \times 1{,}0 \times 10^5} = \frac{3{,}6 \times 10^4}{1{,}0 \times 10^5}$$

$$n(\mathrm{ClO}^-) = 0{,}36\ \mathrm{mol}$$

PIÈGE
Laisser la durée en heures : dans $Q = I\,\Delta t$, la durée est en secondes pour obtenir des coulombs. Oublier le facteur 2 donnerait la quantité d'électrons, pas celle d'ions hypochlorite.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme I et $N_A \cdot e$. C'est une quantité maximale : on suppose que tous les électrons servent à l'équation 1, sans réaction parasite aux électrodes.

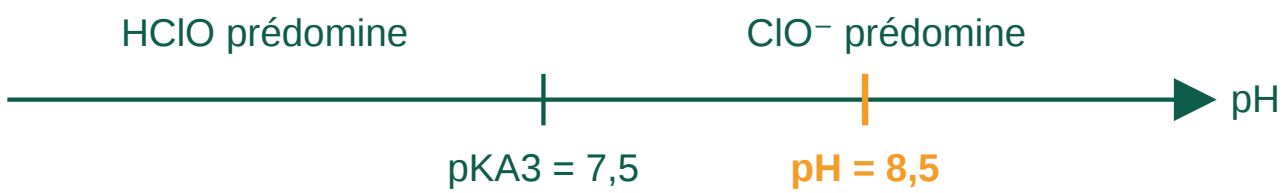
MÉTHODE
Sans calculatrice, simplifier avant de calculer : $20 \div 2 = 10$, puis $10 \times 3600 = 3{,}6 \times 10^4$, enfin division par 10^5.

3.1.1 À pH = 8,5, indiquer l'espèce prédominante du couple $\mathrm{HClO\,(aq)}$ / $\mathrm{ClO^-\,(aq)}$.

Données utiles $\mathrm{p}K_{A3} = 7{,}5$

La base d'un couple prédomine lorsque $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A$. Ici $\mathrm{pH} = 8{,}5 > \mathrm{p}K_{A3} = 7{,}5$.

L'espèce prédominante est l'ion hypochlorite $\mathrm{ClO^-}$.



3.1.1 · Diagramme de prédominance du couple HClO / ClO^-

3.1.2 Calculer le rapport des concentrations en ions hypochlorite et en acide hypochloreux lors de ce contrôle.

Données utiles $\text{pH} = 8{,}5$; $\text{p}K_{A3} = 7{,}5$

Pour le couple $\text{HClO} / \text{ClO}^-$: $\text{pH} = \text{p}K_{A3} + \log \dfrac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$, d'où

$$\frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = 10^{\text{pH}-\text{p}K_{A3}} = 10^{8{,}5-7{,}5}$$

$$\boxed{\frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = 10}$$

COMPRENDRE
Le résultat confirme 3.1.1 : une unité de pH au-dessus du $\text{p}K_A$, la base est dix fois plus concentrée que l'acide.

3.2.1 Exprimer la constante d'équilibre K de la réaction d'équation 3 en fonction de K_{A3}. Calculer K.

Données utiles $\text{p}K_{A3} = 7{,}5$

Pour l'équation 3 : $K = \dfrac{[\text{HClO}]_{éq}}{[\text{ClO}^-]_{éq}\,[\text{H}_3\text{O}^+]_{éq}}$.

Or $K_{A3} = \dfrac{[\text{ClO}^-]_{éq}\,[\text{H}_3\text{O}^+]_{éq}}{[\text{HClO}]_{éq}}$: l'équation 3 est l'inverse de la réaction de l'acide HClO sur l'eau.

$$\boxed{K = \frac{1}{K_{A3}} = 10^{\text{p}K_{A3}} = 10^{7{,}5}, \text{ soit } K \approx 3 \times 10^7}$$

COMPRENDRE
Sans calculatrice, on laisse $K = 10^{7{,}5}$; l'ordre de grandeur vient de $10^{0{,}5} = \sqrt{10} \approx 3$. L'eau, solvant, ne figure pas dans l'expression de K.

3.2.2 a. Calculer la concentration molaire effective initiale en ions H_3O^+, notée $[\text{H}_3\text{O}^+]_i$. b. Calculer le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$.

Données utiles $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 0{,}10$ mol introduit ; $V = 1{,}0 \times 10^5$ L ; $\dfrac{[\text{ClO}^-]_i}{[\text{HClO}]_i} = 10$ (3.1.2)

a. L'acide chlorhydrique apporte $n = 0{,}10$ mol d'ions H_3O^+ dans le volume V :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_i = \frac{n}{V} = \frac{0{,}10}{1{,}0 \times 10^5} = 1{,}0 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

b. Pour l'équation 3, l'eau étant le solvant :

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{HClO}]_i}{[\text{ClO}^-]_i\,[\text{H}_3\text{O}^+]_i} = \frac{1}{10} \times \frac{1}{1{,}0 \times 10^{-6}} = 1{,}0 \times 10^5$$

$$\boxed{\text{a. } [\text{H}_3\text{O}^+]_i = 1{,}0 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ; b. } Q_{r,i} = 1{,}0 \times 10^5}$$

PIÈGE
Utiliser le rapport dans le mauvais sens : $Q_{r,i}$ contient $\dfrac{[\text{HClO}]_i}{[\text{ClO}^-]_i} = \dfrac{1}{10}$, l'inverse du rapport calculé en 3.1.2.

COMPRENDRE
Les ions H_3O^+ déjà présents à pH = 8,5 ($10^{-8{,}5} \approx 3 \times 10^{-9}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) sont environ 300 fois moins concentrés que ceux apportés : on les néglige.

3.2.3 En appliquant le critère d'évolution spontanée, donner le sens d'évolution de la réaction d'équation 3.

Données utiles $Q_{r,i} = 1{,}0 \times 10^{5}$ (3.2.2.b) ; $K = 10^{7{,}5}$ (3.2.1)

$Q_{r,i} = 10^{5} < K = 10^{7{,}5}$: le quotient de réaction doit augmenter pour atteindre K.

$Q_{r,i} < K$: la réaction évolue dans le sens direct (consommation de $\mathrm{ClO^-}$ et de $\mathrm{H_3O^+}$, formation de HClO).

MÉTHODE
Critère d'évolution : $Q_r < K$, sens direct ; $Q_r > K$, sens inverse ; $Q_r = K$, équilibre. Comparer les puissances de dix suffit ici.

3.2.4 À partir de l'expression de K_{A3} et du rapport $\dfrac{[\mathrm{ClO^-}]_i}{[\mathrm{HClO}]_i}$ calculé au 3.1.2, montrer que le pH de l'eau de la piscine diminue.

La réaction évolue dans le sens direct : $[\mathrm{ClO^-}]$ diminue et $[\mathrm{HClO}]$ augmente. À l'équilibre final, $\dfrac{[\mathrm{ClO^-}]_{éq}}{[\mathrm{HClO}]_{éq}} < 10$.

Or $K_{A3} = \dfrac{[\mathrm{ClO^-}]_{éq}\,[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}}{[\mathrm{HClO}]_{éq}}$ est une constante, donc

$$[\mathrm{H_3O^+}]_{éq} = K_{A3} \times \frac{[\mathrm{HClO}]_{éq}}{[\mathrm{ClO^-}]_{éq}} > \frac{K_{A3}}{10} = 10^{-8{,}5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

$[\mathrm{H_3O^+}]_{éq} > 10^{-8{,}5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, donc $\mathrm{pH} < 8{,}5$: le pH de l'eau a diminué.

COMPRENDRE
La comparaison porte sur l'eau avant l'injection (pH = 8,5) et l'eau une fois l'équilibre atteint. De façon équivalente : $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{A3} + \log \dfrac{[\mathrm{ClO^-}]}{[\mathrm{HClO}]}$, et le rapport a diminué.