

# P1 Exploitation du diagramme $E - \text{pH}$ du chlore (D'après Centrale TSI 2018)

## I/A Diagramme du chlore

La figure 1 donne le diagramme potentiel-pH de l'élément chlore. Les espèces considérées, qui sont toutes en solution, sont  $\text{Cl}_2(\text{aq})$ ,  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ,  $\text{HClO}_{(\text{aq})}$  et  $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ . La concentration de trace est  $c = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les frontières entre deux espèces ont été calculées en traduisant l'égalité des concentrations molaires en élément chlore de chaque espèce sur la frontière, la somme de ces concentrations étant égale à  $c$ .

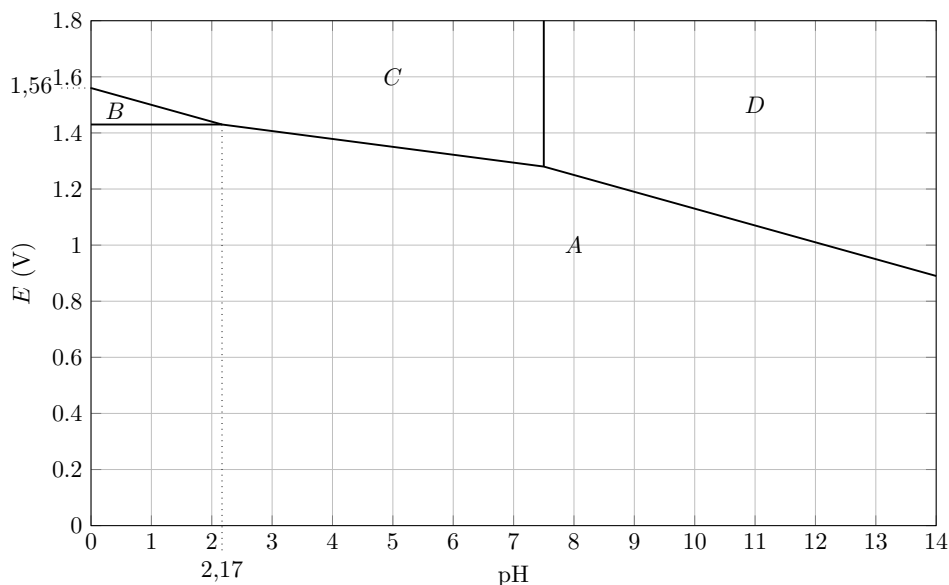


FIGURE 1 – Diagramme E-pH du chlore

/7 1 Justifier que les espèces A, B, C et D sont respectivement  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Cl}_2(\text{aq})$ ,  $\text{HClO}_{(\text{aq})}$  et  $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ .

Réponse

TABLEAU 1 – Calcul du nombre d'oxydation

Espèce	$\text{HClO}_{(\text{aq})}$	$\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$	$\text{Cl}_2(\text{aq})$	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
n.o.(Cl)	+I ①	+I	0 ①	-I ①
Domaine ①	C	D	B	A

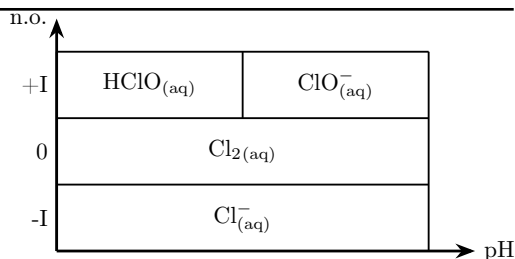
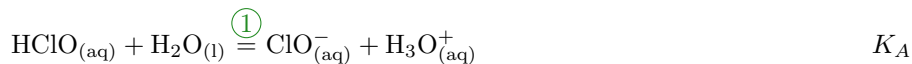


FIGURE 2 – Diagramme de situation ①+①

On prouve le caractère acide de  $\text{HClO}$  par une équation :



/3 2 Déterminer le  $\text{p}K_A$  du couple  $\text{HClO} / \text{ClO}^-$ .

Réponse

Pour des espèces acido-basiques dissoutes, par la relation de HENDERSON on a

$$\text{pH} \stackrel{\text{①}}{=} \text{p}K_A + \log \frac{[\text{HClO}]}{[\text{ClO}^-]} \Rightarrow \boxed{\text{pH}_{\text{front}} \stackrel{\text{①}}{=} \text{p}K_A} \Rightarrow \underline{\text{p}K_A \stackrel{\text{①}}{=} 7,25}$$

/7 3 Déterminer le potentiel standard du couple B/A.

Réponse

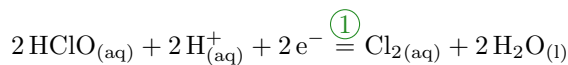
La demi équation rédox du couple B/A est  $\text{Cl}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \stackrel{\text{①}}{=} 2\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ , ainsi l'équation de la frontière est donnée par

$$E \stackrel{\text{①}}{=} E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cl}_2]c^\circ}{[\text{Cl}^-]^2}$$

On nous signale qu'il y a égalité des concentrations en éléments sur la frontière, donc  $2[\text{Cl}_2] = [\text{Cl}^-]$ , et comme  $2[\text{Cl}_2] + [\text{Cl}^-] = c$ , nous avons que  $[\text{Cl}_2] = c/4$  et  $[\text{Cl}^-] = c/2$ . Finalement

$$E \stackrel{\textcircled{1}}{=} E^\circ - 0,03 \log c$$

Pour déterminer  $E$  on peut utiliser les informations sur la frontière entre  $B$  et  $C$  :



ainsi la pente est de  $0,06 \text{ V/pH}$ , et ainsi

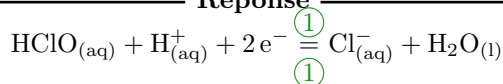
$$E = 1,56 \text{ V} - 0,06 \text{ V/pH} \cdot 2,17 \text{ pH} \stackrel{\textcircled{1}}{=} 1,43 \text{ V}$$

En conclusion,

$$E^\circ \stackrel{\textcircled{1}}{=} E + 0,03 \log c \Rightarrow E^\circ \stackrel{\textcircled{1}}{=} 1,40 \text{ V}$$

/2 [4] Écrire la demi-équation redox entre les espèces  $A$  et  $C$ .

Réponse



/3 [5] Déterminer la pente de la frontière  $C/A$  et en effectuer la vérification graphique.

Réponse

La formule de NERNST pour ce couple donne

$$E \stackrel{\textcircled{1}}{=} E^\circ + 0,03 \log \frac{[\text{HClO}][\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]} \Leftrightarrow E_{\text{front}} \stackrel{\textcircled{1}}{=} E^\circ - 0,03 \text{ pH}$$

Avec l'égalité des concentrations à la frontière. Ainsi, la pente est de  $-0,03 \text{ V/pH}$   $\textcircled{1}$ . En prolongeant la frontière, on remarque qu'elle passe par les points  $(2, 17; 1,43)$  et  $(10, 5; 1,2)$ , ce qui confirme une pente de  $-0,03 \text{ V/pH}$   $\textcircled{1}$ .

/2 [6] Déterminer le potentiel standard du couple  $C/A$ .

Réponse

$$\text{En pH} = 2,17, E \stackrel{\textcircled{1}}{=} 1,43 \text{ V, ainsi } E^\circ = 1,43 \text{ V} + 0,03 \text{ V/pH} \cdot 2,17 \text{ pH} \stackrel{\textcircled{1}}{=} 1,50 \text{ V}$$

## I/B Diagramme de l'eau

On considère les espèces  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_{2(\text{g})}$  et  $\text{H}_{2(\text{g})}$ . La pression de tracé est fixée à 1 bar et la concentration de tracé à  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

/8 [7] Déterminer les équations des frontières.

Réponse

On écrit les demi-équations associées puis les potentiels :

◇  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  :  $\textcircled{1}$

$$\begin{aligned} 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} &\stackrel{\textcircled{1}}{=} \text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}_{(\text{aq})}^+ + 4 \text{e}^- \\ \Rightarrow E_1 &\stackrel{\textcircled{1}}{=} E_1^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^4 p_{\text{O}_2}}{c^{\circ 4} p^\circ} \right) \\ \Leftrightarrow E_1 &= E_1^\circ - 0,06 \text{ pH} + 0,06 \log \left( \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right) \end{aligned}$$

$$p_{\text{O}_2, \text{front}} = 1 \text{ bar} = p^\circ$$

$$\Rightarrow E_{1, \text{front}} \stackrel{\textcircled{1}}{=} E_1^\circ - 0,06 \text{ pH}$$

◇  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{H}_2(\text{g})$  : ①

$$\begin{aligned}\text{H}_{2(\text{g})} &\stackrel{\textcircled{1}}{=} 2\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2\text{e}^- \\ \Rightarrow E_2 &\stackrel{\textcircled{1}}{=} E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{H}^+]^2 p^\circ}{c^\circ{}^2 p_{\text{H}_2}}\right) \\ \Leftrightarrow E_2 &= E_2^\circ - 0,06\text{pH} + 0,06 \log\left(\frac{p^\circ}{p_{\text{H}_2}}\right)\end{aligned}$$

$$p_{\text{O}_2, \text{front}} = 1 \text{ bar} = p^\circ$$

$$\Rightarrow E_{2, \text{front}} \stackrel{\textcircled{1}}{=} E_2^\circ - 0,06\text{pH}$$

/4 8 Tracer succinctement sur votre copie l'allure du diagramme potentiel-pH de l'eau superposé à celui du chlore aqueux. Quels commentaires pouvez-vous formuler ?

Réponse

les lignes de séparation des domaines de l'eau partent à  $\text{pH}=0$  à 0 et 1,23 V respectivement, avec une pente de  $-0,06 \text{ V/pH}$  ①, elles sont **intégralement en dessous** ① de tous les autres segments du diagramme E-pH. En superposant ces deux diagrammes, nous remarquons que seul  $\text{Cl}^-$  peut coexister ① dans l'eau car toutes les autres espèces ont des domaines disjoints ① avec celui de l'eau.

### I/C Étude de la cellule d'électrolyse

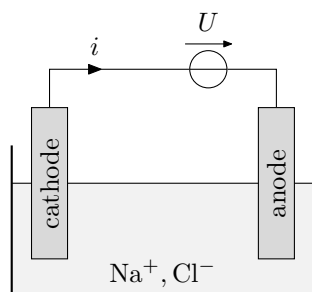


FIGURE 3 – L'électrolyseur

L'électrolyseur est constitué de deux électrodes en titane. Il force la réaction inverse de la réaction spontanée. Le schéma de principe est donné figure 3. La tension  $U$  et le courant  $i$  sont donc des grandeurs positives, mais la nature chimique de l'anode et de la cathode sont inchangées. Lors de la mise sous tension de l'électrolyseur, on observe une production de  $\text{H}_{2(\text{g})}$  et de  $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ . L'électrolyseur est placé en amont du système de filtrage de l'eau.

/4 9 Écrire les demi-réactions électroniques des réactions se déroulant à l'anode et à la cathode.

Réponse

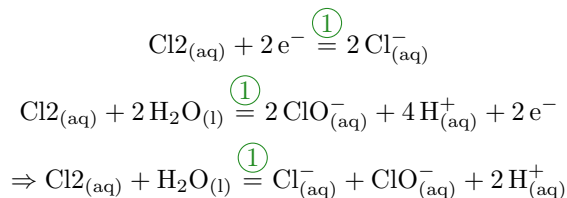
À l'anode il se produit une **oxydation** ①, ainsi il se produit du  $\text{Cl}_2$  selon la réaction  $2\text{Cl}_{(\text{aq})}^- \stackrel{\textcircled{1}}{=} \text{Cl}_{2(\text{aq})} + 2\text{e}^-$ .

À la cathode, il se produit une **réduction** ①, donc la formation de  $\text{H}_2$  selon la réaction  $2\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2\text{e}^- \stackrel{\textcircled{1}}{=} \text{H}_{2(\text{g})}$

L'eau d'une piscine est maintenue à un pH compris entre 7,0 et 7,4.

/4 10 Écrire l'équation modélisant la réaction chimique qui, à partir de  $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$  en solution aqueuse, forme  $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$  et  $\text{ClO}_{(\text{aq})}^-$ . Comment s'appelle ce type de réaction ?

Réponse



C'est une **dismutation**. ①

On envisage dans la suite une piscine d'un particulier de contenance  $V_0 = 150 \text{ m}^3$ .

/2 11 Avant la mise en fonctionnement de l'électrolyseur, l'eau de la piscine doit être salée avec une teneur en sel d'environ  $c_s = 5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  (on prendra cette valeur pour les applications numériques). Quelle masse de sel le particulier doit-il acheter lors de la première mise en route du dispositif ?

Réponse

$$m \stackrel{\textcircled{1}}{=} c_s \cdot V_0 = 5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 150 \text{ m}^3 \stackrel{\textcircled{1}}{=} 750 \text{ kg}$$

Un fabricant d'électrolyseurs de piscines annonce, pour un modèle adapté à un volume maximal de bassin de  $150 \text{ m}^3$ , une production horaire maximale  $\frac{dm_{\max}}{dt} = 26 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$  de  $\text{Cl}_2$ . Pour ce modèle,  $U = 7,5 \text{ V}$ .

/4 12 Calculer la valeur de  $i$  correspondant au fonctionnement maximal. On supposera le fonctionnement idéal.

**Réponse**

Cherchons la quantité de dichlore formée par seconde :

$$n_{\text{Cl}_2} \stackrel{\textcircled{1}}{=} \frac{m_{\max}}{2M_{\text{Cl}} \times 3600 \text{ s} \cdot \text{h}^{-1}}$$

Or la formation à l'anode d'une mole de  $\text{Cl}_2$  s'accompagne de la libération de 2 moles d'électrons, ainsi  $n_e \stackrel{\textcircled{1}}{=} 2n_{\text{Cl}_2}$ . Finalement,

$$\boxed{i \stackrel{\textcircled{1}}{=} e\mathcal{N}_a \frac{n_e}{\Delta t} = \mathcal{F} \frac{m_{\max}}{M_{\text{Cl}} \times 3600 \text{ s} \cdot \text{h}^{-1}} \stackrel{\textcircled{1}}{=} 20 \text{ A}}$$



/3 13 Calculer la puissance correspondant à une production horaire maximale. Commenter le résultat.

**Réponse**

$P \stackrel{\textcircled{1}}{=} U \stackrel{\textcircled{1}}{I} = 150 \text{ W}$ , ce qui n'est pas excessif, sauf s'il faut la faire tourner en continu. . .  $\textcircled{1}$

