



## Oxydo-réduction 1 : pile de concentration et titrage

● La blouse et les lunettes de protection seront portées pendant toute la durée de la séance.

### 1. Titrage iodométrique de l'eau de Javel

Les centrales nucléaires sont généralement installées près de fleuves de manière à y prélever de l'eau pour alimenter les tours aéroréfrigérantes qui servent refroidir le réacteur et à générer de la vapeur au niveau des turbines. En l'absence de traitement adéquat, cette eau est susceptible de provoquer une corrosion d'origine bactérienne et un encrassement des installations. Une désinfection par l'eau de Javel est par conséquent conduite avant utilisation.



Étudiée particulièrement à partir de 1775 par le chimiste français Claude Louis Berthollet, dont la manufacture de produits chimiques a été construite dans le quartier de Javel à Paris, l'eau de Javel est composée d'hypochlorite de sodium ( $\text{NaClO}$ ) et de chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ), en concentrations à peu près égales. C'est l'anion hypochlorite qui constitue le « principe actif » de la solution. En matière de désinfection, les pratiques courantes consistent à utiliser une dose de 0,25 g d'hypochlorite de sodium par litre d'eau de rivière à traiter.

L'eau de Javel est commercialisée sous plusieurs niveaux de dilution. L'unité utilisée par les industriels pour indiquer sa concentration est le pourcentage de chlore actif (%ca) : il représente la masse de dichlore (en grammes) formé par réduction des ions hypochlorite contenus dans 100 g d'eau de Javel.

#### Doc 1 – Article du journal suisse « L'hebdo » du 8 janvier 2015

##### La centrale de Leibstadt revient à l'eau de javel

Le dioxyde de chlore n'est pas assez efficace pour combattre les légionelles dans l'eau de refroidissement de la centrale nucléaire de Leibstadt. Après une année de traitement avec cette substance, les exploitants vont revenir à l'emploi d'eau de javel, utilisée depuis 2011.

La centrale veut déposer une demande pour pouvoir utiliser l'eau de javel à long terme, indique-t-elle jeudi. Depuis 2011, la centrale doit traiter chimiquement son eau de refroidissement pour faire baisser le taux de légionelles.

Les légionelles sont des bactéries qui se développent dans l'eau à une température entre 30 et 40 degrés. Elles peuvent provoquer la légionellose, une forme de pneumonie potentiellement mortelle.



#### Doc 2 – Données sur la centrale de Leibstadt

La tour aéroréfrigérante de la centrale de Leibstadt (Suisse) fonctionne en circuit fermé ce qui présente l'intérêt de ne prélever dans la rivière voisine qu'environ  $2 \text{ m}^3$  d'eau par seconde. L'eau prélevée sert à compenser l'eau évaporée lors de la phase de refroidissement.

En raison des périodes de maintenance, la centrale fonctionne 90 % du temps sur une année.

**Problématique :** Quel volume d'eau de Javel doit être utilisé quotidiennement par la centrale de Leibstadt pour désinfecter l'eau prélevée dans la rivière voisine ?

Pour répondre à la problématique, il est proposé de titrer les ions hypochlorite dans l'eau de Javel industrielle qui vous est fournie.

### Dilution de l'eau de Javel

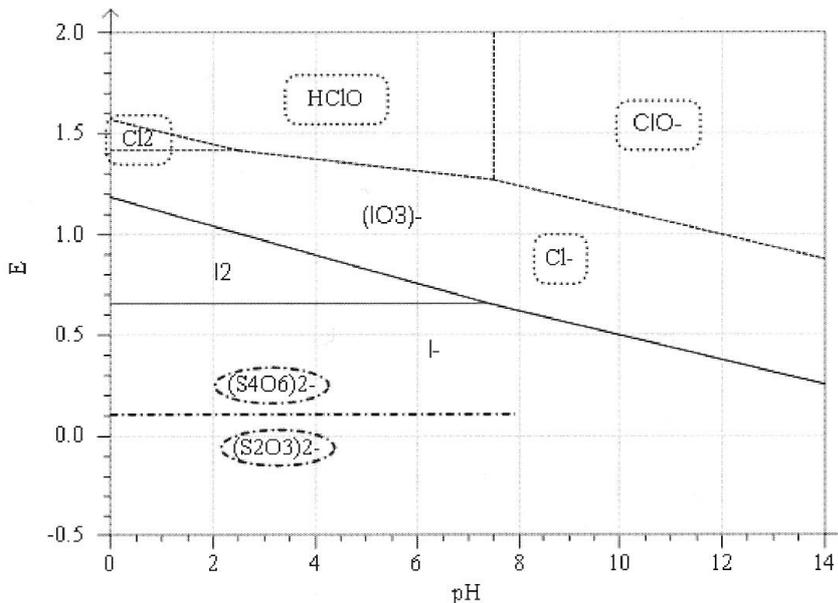
Fabriquer 200 mL de solution d'eau de Javel diluée par un facteur environ égal à 7.

**ATTENTION : l'eau de Javel fournie et l'acide acétique glacial sont extrêmement oxydants ou corrosifs !!!  
Lunettes et gants de protection obligatoires !  
Aucun contact avec les vêtements sous peine de décoloration instantanée.**

### Dosage de la solution diluée (réaliser deux dosages concordants)

- Introduire dans un erlenmeyer rodé, dans l'ordre indiqué :
  - 10,00 mL d'eau de Javel diluée,
  - 20 mL d'une solution d'iodure de potassium à  $100 \text{ g L}^{-1}$
  - 20 gouttes d'acide éthanoïque pur (appelé également « acide acétique glacial »).
- Laisser reposer cinq minutes après avoir bouché l'erlenmeyer.
- Titrer par une solution de thiosulfate de sodium à  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ . L'empois d'amidon ou le thiodène (agents de contraste) sont ajoutés à la solution quand l'équivalence paraît proche.

### Données :



### Deux types de frontières :

- **Frontière verticale** : sépare deux espèces formant un couple acido-basique. L'équation de réaction modélisant le passage d'une espèce à l'autre fait intervenir des ions  $\text{H}^+$  et éventuellement de l'eau. S'agissant d'une équation de réaction, la situation d'équilibre chimique peut être traduite par l'égalité de Guldberg-Waage.
- **Frontière horizontale ou oblique** : sépare deux espèces formant un couple d'oxydoréduction. Le passage d'une espèce à l'autre est traduit par une demi-équation faisant intervenir des électrons et éventuellement des ions  $\text{H}^+$  et de l'eau. S'agissant d'une demi-équation, il n'est pas possible de lui associer une relation de Guldberg-Waage. En revanche, il est possible d'écrire une relation de Nernst.

### Attribution des domaines :

Au niveau d'une frontière verticale, l'acide du couple est situé à gauche, la base à droite.

Au niveau d'une frontière horizontale/oblique, l'oxydant occupe le domaine supérieur, le réducteur est en-dessous.

### Caractère favorable/défavorable d'une réaction :

Deux espèces ayant des domaines de stabilité disjoints ne peuvent coexister. Leur réaction est favorable.

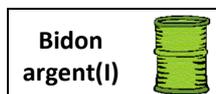
Deux espèces partageant des domaines de stabilité non disjoints peuvent coexister.

## Sécurité :

<b>Acide acétique glacial</b>		Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.	Manipuler avec lunettes. En cas de contact, rincer abondamment à l'eau pendant plusieurs minutes.
<b>Eau de Javel</b>		Irritant pour les yeux et la peau.	Manipuler avec lunettes. En cas de contact, rincer abondamment à l'eau pendant plusieurs minutes.
<b>Solution de diiode</b>		Risque présumé d'effets graves pour la thyroïde à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.	Manipuler avec lunettes

## 2. Détermination de la constante d'équilibre d'une réaction

### Principe



On appelle **pile de concentration** une pile constituée par deux demi-piles :

- associées au **même couple d'oxydo-réduction**
- mais qui **diffèrent par la concentration** d'un soluté.

La tension à vide mesurée aux bornes de la pile est alors directement liée au rapport des concentrations du soluté dans les deux compartiments.

Couple d'oxydo-réduction retenu :  $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$

Situation initiale : Même concentration des ions  $\text{Ag}^+$  dans les deux compartiments.

Perturbation : L'introduction d'ammoniac  $\text{NH}_3$  dans l'un des compartiments entraîne la formation d'un complexe ammineargent  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_p]^+$  ce qui contribue à diminuer la concentration des ions  $\text{Ag}^+$  dans ce compartiment.

Problématiques :

- Quelle est la formule du complexe  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_p]^+$  ?
- Que vaut la constante d'équilibre de sa réaction de formation  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + p \text{NH}_3(\text{aq}) = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_p]^+(\text{aq})$  ?

La pile ainsi fabriquée sera notée :  $\text{Ag}(\text{s}) / [\text{Ag}(\text{NH}_3)_p]^+ // \text{Ag}^+ / \text{Ag}(\text{s})$

### Expérience

- Constituer la pile de concentration en reliant par un pont salin au nitrate de potassium ( $\text{K}^+, \text{NO}_3^-$ ) 2 béchers de 50 mL :
  - *A gauche* : le bécher contient un volume de la solution de nitrate d'argent(I) à  $C = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  ;
  - *A droite* : le bécher contient (voir tableau ci-après) :
    - $V$  mL de la solution de nitrate d'argent(I) ( $\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$ ) à  $C = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,
    - $V'$  mL d'ammoniaque à  $C' = 2,50 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$
    - et  $V_{\text{eau}}$  mL d'eau distillée.

Les solutions seront prélevées à l'aide de :

- ( $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$ ) : burette graduée collective,
- $\text{NH}_3$  : pipettes jaugées,
- $\text{H}_2\text{O}$  : burette graduée sur votre paillasse.

- Mesurer la tension à vide des piles suivantes :

Pile	V	V'	V <sub>eau</sub>
1	1	5	19
2	1	10	14
3	1	15	9
4	1	20	4

### **Exploitation**

- ✓ En supposant la réaction de formation du complexe quasi-totale, montrer que la tension à vide peut se mettre sous la forme  $e = A + B \log(V')$  où A et B sont des constantes à exprimer.
- ✓ En déduire les valeurs de p et de la constante d'équilibre  $K^\circ$  de la réaction de formation du complexe à la température de la pièce.