

## Devoir non surveillé n°08 (pour le 27 mars 2019)

### Production de dichlore et de soude (CS, PSI, 2016)

**Nota Bene :** pour certaines questions, des indications issues du rapport du jury sont regroupées à la fin du sujet, il sera intéressant d'en tenir compte suite à une première recherche.

Industriellement trois procédés permettent de produire du dichlore  $\text{Cl}_2$ , de la soude  $\text{NaOH}$  et du dihydrogène  $\text{H}_2$  à partir de solutions concentrées de chlorure de sodium  $\text{NaCl}$  (saumure) : le procédé à diaphragme, le procédé à cathode de mercure et le procédé à membrane. On s'intéressera ici au procédé à diaphragme.

Le schéma d'une cellule d'électrolyse industrielle du procédé à diaphragme est donné (figure 1) ainsi que les courbes intensité-potentiel associées (figure 2).

Dans ce procédé :

- les anodes en titane sont revêtues d'un mélange à base de ruthénium permettant d'abaisser la surtension du couple  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  ;
- les cathodes sont en acier ;
- l'électrolyte utilisé est une solution de  $\text{NaCl}$  à 300 g/L, c'est-à-dire proche de la saturation à la température de l'électrolyse ;
- la tension d'électrolyse est de 3,5 V ;
- on constate un dégagement de dichlore  $\text{Cl}_2$  à l'anode et de dihydrogène  $\text{H}_2$  à la cathode ;
- si la concentration en ions chlorure  $\text{Cl}^-$  diminue trop, on observe un dégagement de dioxygène  $\text{O}_2$ .

Lors de cette électrolyse, il faut que ni les ions hydroxydes  $\text{OH}^-$ , ni le dihydrogène  $\text{H}_2$  ne soient en contact avec le dichlore  $\text{Cl}_2$ .

1. Donner les demi-équations électroniques se produisant sur chaque électrode, que l'on nommera, puis le bilan de l'électrolyse réalisée.
2. Déterminer la constante thermodynamique de la réaction réalisée et indiquer pourquoi l'électrolyse permet de faire cette réaction.
3. Recopier l'allure du graphique présenté (figure 2) en indiquant sur les portions de courbes les transformations chimiques correspondantes, puis en construisant la tension à appliquer pour une intensité donnée. Quel problème rencontre-t-on si on applique une tension trop forte ?
4. Quel est le phénomène responsable de l'obtention du dichlore et non du dioxygène à l'anode ? Justifier l'utilisation du ruthénium pour la fabrication des anodes.

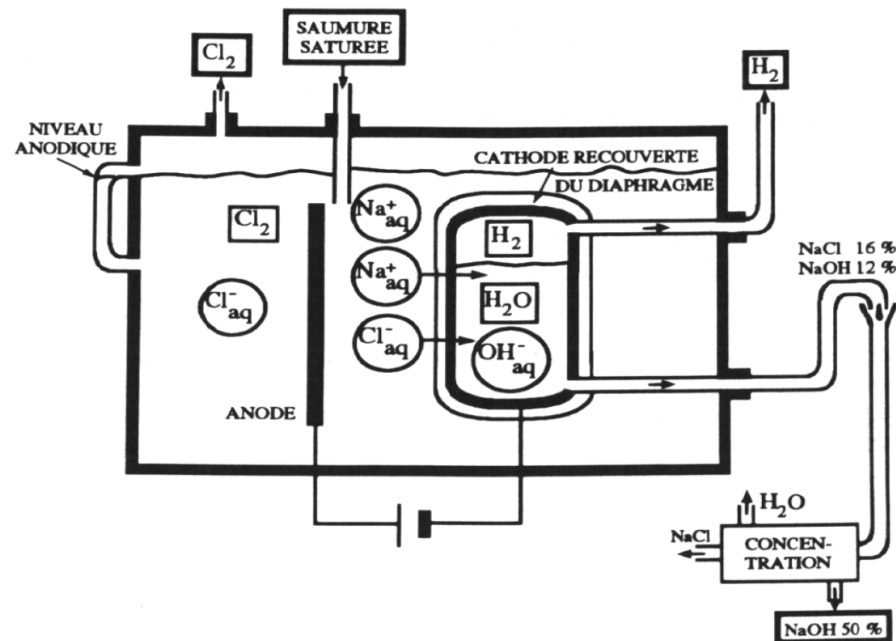


FIGURE 1 – Schéma de principe d'une cellule à diaphragme – Extrait de « Chimie industrielle », p. 324, R. Perrin et J-P. Scharff, Dunod 2ème édition

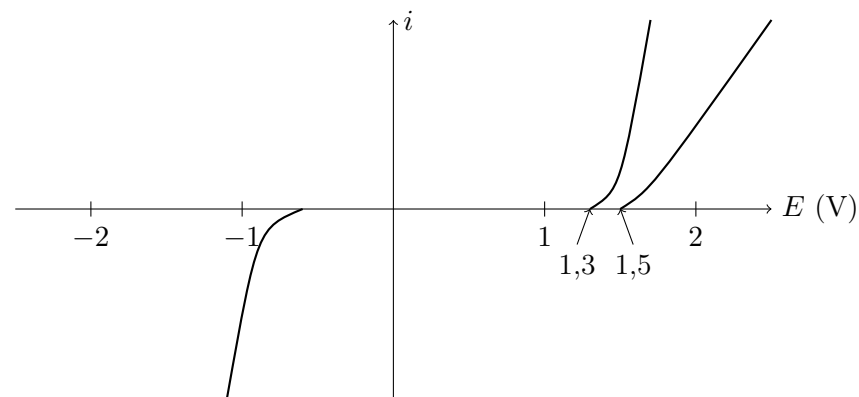


FIGURE 2 – Courbes intensité-potentiel pour le procédé à diaphragme – Extrait de « Chimie industrielle », p. 323, R. Perrin et J-P. Scharff, Dunod 2ème édition

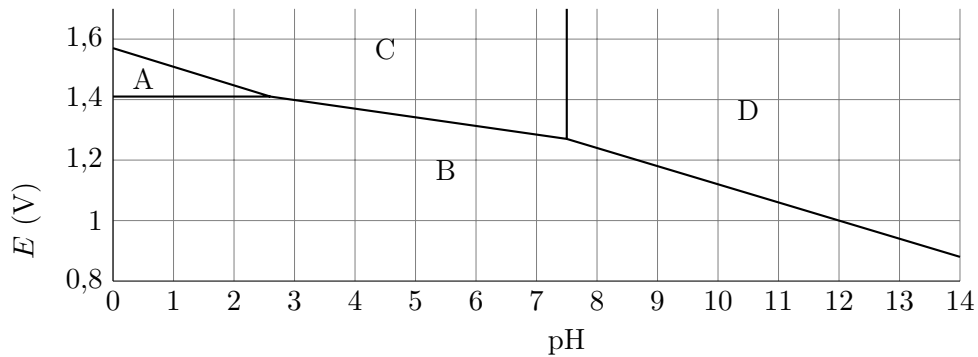


FIGURE 3 – Diagramme  $E$ -pH de l'élément chlore – Les espèces envisagées sont :  $\text{Cl}_2(\text{g})$ ,  $\text{HClO}(\text{aq})$ ,  $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$  et  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$  – Tracé pour une concentration totale en élément chlore  $c_{\text{tra}} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  avec équirépartition aux frontières et une pression partielle de 1 bar pour les espèces gazeuses.

- Sachant que le rendement faradique est de 0,75, déterminer l'énergie nécessaire pour produire  $1,0 \text{ m}^3$  de gaz dichlore à  $25^\circ\text{C}$  sous 1 bar.
- Justifier le problème observé si la concentration en chlorure  $\text{Cl}^-$  diminue trop.
- Justifier l'affirmation selon laquelle il ne faut pas que les ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  « rencontrent » le dichlore  $\text{Cl}_2$ , après avoir attribué à chaque espèce chimique de l'élément chlore un domaine A, B, C ou D du diagramme  $E$ -pH de l'élément chlore (figure 3).
- Retrouver sur ce diagramme la valeur du  $\text{p}K_a$  du couple  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$ .
- Retrouver sur ce diagramme le potentiel standard du couple  $\text{HClO}/\text{Cl}_2(\text{g})$ .
- Écrire la réaction du dichlore  $\text{Cl}_2$  en milieu basique. Comment nomme-t-on une telle réaction ? Déterminer sa constante d'équilibre.
- Déterminer la température de flamme adiabatique de la réaction supposée totale du dichlore  $\text{Cl}_2$  avec le dihydrogène  $\text{H}_2$ , introduits en proportions stœchiométriques, produisant de l'acide chlorhydrique gazeux  $\text{HCl}$  sous 1,0 bar, pour une température initiale de 298 K. Justifier alors le risque d'explosion lié à la « rencontre » entre les deux réactifs.
- En observant le schéma de la figure, répondre aux questions suivantes.
  - Quel est le double rôle du diaphragme ?

- L'utilisation d'un diaphragme constitué de fibres d'amiante imprégnées de résines organofluorées, induit une surconsommation d'énergie. Quel facteur électrocinétique intervient dans cette augmentation d'énergie consommée ?
- Pourquoi par ce procédé obtient-on de la soude impure ?

Données :

Potentiels standards :

$\text{Na}^+_{(\text{aq})}/\text{Na}(\text{s})$	$\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
-2,71 V	0 V	1,23 V	1,36 V

À  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(x) \approx 0,06 \log(x)$  ;

Constante de Faraday :  $\mathcal{F} = \mathcal{N}_a \times e = 96,5 \times 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$ .

Masse molaire :  $M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

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

Données sur  $\text{HCl}(\text{g})$  :

- enthalpie standard de formation :  $-92,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- capacité thermique molaire standard :  $29,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Éléments du rapport du jury

**Q.1.** Si les réactions à la cathode et à l'anode sont en général correctement identifiées, la réaction bilan est souvent écrite avec des espèces minoritaires voire ultra-minoritaires ( $\text{H}^+$ ) comme réactifs. Rappelons qu'une équation bilan d'oxydoréduction s'écrit sans électron.

**Q.2.** Le calcul d'une constante d'équilibre peut se fonder sur la combinaison d'équations de réaction. Il ne faut pas oublier d'utiliser la constante de dissociation de l'eau  $K_e$  lorsque des ions hydroxydes  $\text{HO}^-$  remplacent les ions  $\text{H}^+$ .

**Q.3.** La tension de travail, hors chute ohmique, se lit sur le diagramme intensité-potentiel entre des abscisses correspondant à des intensités opposées. Il y a eu souvent confusion avec la tension de seuil.

**Q.6.** L'écriture de la loi de Nernst était nécessaire à la justification du déplacement des courbes d'oxydation.

**Q.10.** La réaction de dismutation du dichlore en milieu basique a été rarement comprise ou expliquée. Trop souvent, une demi-équation électronique avec un

couple rédox de l'eau a été la seule réponse apportée.

**Q.11.** Il y a eu de nombreuses réponses correctes à la température de flamme (malgré des applications numériques ne respectant pas le nombre de chiffres significatifs) mais de rares raisonnements rigoureux, voire des confusions entre  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_f H^\circ$  pour un avancement de deux moles.

Quand la température finale a été trouvée, bien peu de candidat ont justifié le caractère explosif de la situation par la pression élevée du système gazeux. De toute façon, quelle que soit la température calculée (parfois 298 K!), les candidats concluent que « ça explose ».

### **Remarques plus générales :**

Dans certains cas, le niveau de langage entraîne des confusions voire des inexactitudes. Ainsi, « l'oxydation de l'eau a lieu à la place de... » n'a pas la même signification que « l'oxydation de l'eau a lieu en plus de... ». En outre, on n'oxyde pas un couple!

Le jury a noté une tendance à mélanger calculs analytiques et calculs symboliques, source de confusion et d'erreurs. Le choix par le candidat d'une notation doit être indiqué.

La notation employée se doit d'être précise :  $Cl^2$  n'est pas  $Cl_2$ .

Rappelons, même si cela paraît évident, qu'il faut lire l'énoncé pour en retenir les diverses hypothèses (domaine acido-basique de travail, conditions isobare et adiabatique,...) et de prendre le temps pour faire appel à ses savoirs associés au modèle étudié.

Un schéma propre, un tracé précis et clair, forment une base solide et convaincante pour appuyer et démontrer les relations algébriques demandées. Le vocabulaire scientifique utilisé doit être précis et sans ambiguïté.

En outre, la qualité de la présentation des copies, souvent bonne voire excellente, constitue un gage de respect envers le lecteur. Les quelques « brouillons » rencontrés ça et là ont été sanctionnés.