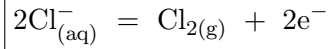


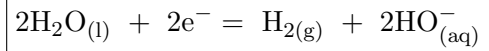
Production de dichlore et de soude (CS, PSI, 2016)

1. Demi-équations :

— à l'anode : on observe l'oxydation des ions chlorure en dichlore

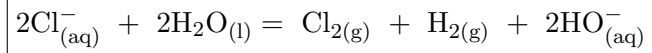


— à la cathode : on observe la réduction de l'eau en dihydrogène

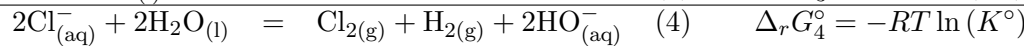
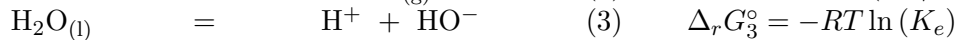


Du fait de la présence des ions hydroxyde (figure 1 de l'énoncé), il est important d'équilibrer la demi-équation de réduction avec des ions hydroxyde.

En combinant les deux demi-équations, on en déduit l'équation bilan :



2. Pour déterminer la constante d'équilibre, on décompose la réaction selon le schéma suivant :



La dernière équation s'obtient selon : (4) = -(1) + (2) + 2 × (3), c'est à dire :

$$\Delta_r G_4^\circ = -RT \ln(K^\circ) = 2\mathcal{F}E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - 2\mathcal{F}E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - 2RT \ln(K_e)$$

$$\Leftrightarrow \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln\left(\frac{K^\circ}{K_e^2}\right) = 2[E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)]$$

On en déduit avec à 298 K, $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(x) \approx 0,06 \log(x)$,

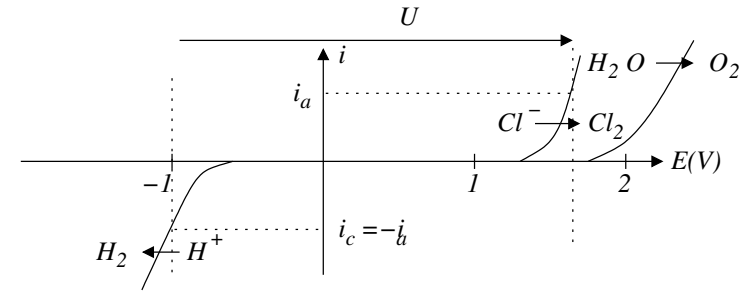
$$K^\circ = K_e^2 \times 10^{2 \times [E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)]/0,06}$$

Application numérique :

$$K^\circ = 10^{-28} \times 10^{2 \times (-1,36)/0,06} \Rightarrow K^\circ \approx 4,6 \times 10^{-74}$$

On constate que la réaction est très limitée, $K^\circ \ll 1$, il est donc nécessaire de **forcer la réaction** en réalisant une électrolyse.

3. Pour une tension donnée, on observe des courants opposés comme indiqué sur la figure.



Dans le cas d'une tension trop forte, on observe, simultanément à la formation du dichlore, la **formation de dioxygène**.

4. Si l'on peut accéder à la concentration en ion chlorure (solution quasi-saturée de saumure), il manque des données (pH précis, pression partielle des gaz) pour déterminer les potentiels à courant nul à l'aide de la formule de Nernst. On note cependant que $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) < E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$, l'obtention du chlorure s'explique par la présence d'une **surtension à vide pour le dégagement du dioxygène sur l'électrode de ruthénium** et une réaction rapide pour le dégagement de dichlore comme l'indique l'énoncé.

5. Commençons par raisonner avec un rendement faradique unité. L'énergie dépensée est le produit de la puissance par le temps.

$$\mathcal{E} = U \times I \times T = U \times Q$$

La charge Q ayant circulé est liée au nombre de moles d'électrons et, d'après la demi-équation, à la quantité de matière de dichlore qu'on peut alors relier au volume de gaz à l'aide de l'équation des gaz parfaits :

$$\mathcal{E} = U \times Q = U \times n_e \times \mathcal{F} = U \times 2n_{\text{Cl}_2} \times \mathcal{F} = U \times 2 \times \frac{p \times V}{RT} \times \mathcal{F}$$

Il reste maintenant à tenir compte du rendement faradique η qui indique que sur 100 électrons seuls 75 sont utilisés à la formation de dichlore ; pour fournir une même quantité de dichlore, le coût énergétique s'en trouve rehausser selon :

$$\mathcal{E} = \frac{2UpV\mathcal{F}}{\eta RT}$$

Application numérique :

$$\mathcal{E} = \frac{2 \times 3,5 \times 1,0 \times 10^5 \times 1,0 \times 96,5 \times 10^3}{0,75 \times 8,31 \times 298} \Rightarrow \mathcal{E} = 36 \text{ MJ}$$

6. Exprimons le potentiel à courant nul pour $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$:

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\circ[\text{Cl}^-]^2}\right)$$

En cas de diminution de la concentration en chlorure, on observe une **aug-**

mentation du potentiel à courant nul et un déplacement de la courbe intensité potentiel de dégagement du dichlore vers la droite, au-delà éventuellement de la courbe d'oxydation de l'eau, ce qui va contribuer à favoriser la production de dioxygène au détriment du dichlore.

7. On commence par déterminer les degrés d'oxydation du chlore au sein des différentes espèces :

espèces	Cl ⁻	Cl ₂	HClO	ClO ⁻
n.o. du chlore	-I	0	+I	+I

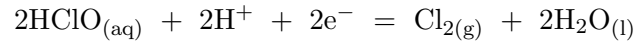
La forme acide du couple HClO/ClO⁻ étant présente dans des domaines plus acides que la forme basique, on en déduit :

espèces	Cl ⁻	Cl ₂	HClO	ClO ⁻
domaine	B	A	C	D

Le dichlore n'a pas de domaine de prédominance pour $pH > 3$, l'espèce se **dismute** ; pour récupérer le dichlore le milieu doit rester acide.

8. D'après la relation : $pH = pK_a + \log\left(\frac{[ClO^-]}{[HClO]}\right)$, la frontière, égalité des concentrations en élément chlore, est donnée par $pH = pK_a$, c'est à dire, compte tenu du diagramme : $pK_a = 7,5$.

9. On écrit tout d'abord la demi-équation pour le couple HClO/Cl_{2(g)} :

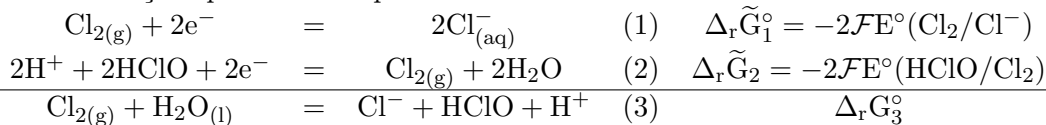


On applique alors la formule de Nernst compte tenu des conventions de travail à $pH = 0$:

$$E_{front} = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[HClO]^2[H^+]^2}{p_{Cl_2}/p^\circ}\right) = E^\circ + 0,06 \log(c_{tra})$$

$$\Leftrightarrow E^\circ = E_{front} - 0,06 \log(c_{tra}) = 1,57 + 0,06 \Rightarrow E^\circ = 1,63 \text{ V}$$

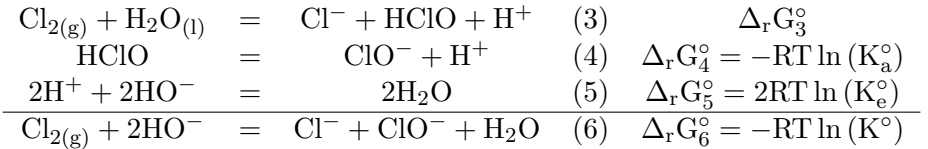
10. Le dichlore réagit avec lui-même selon une réaction de **dismutation**. Commençons par écrire l'équation en milieu acide :



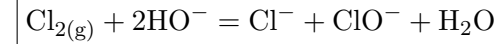
L'équation bilan s'obtient selon la combinaison : « [(1) - (2)]/2 = (3) », c'est à dire :

$$\Delta_r G_3^\circ = \mathcal{F} [E^\circ(HClO/Cl_2) - E^\circ(Cl_2/Cl^-)]$$

Il s'agit maintenant de passer en milieu basique, en utilisant la forme basique du couple HClO/ClO⁻ et en éliminant les ions H⁺ selon :



La réaction en milieu basique prend donc la forme :



On détermine sa constante d'équilibre K° :

$$\Delta_r G_6^\circ = \Delta_r G_3^\circ + \Delta_r G_4^\circ + \Delta_r G_5^\circ$$

$$-RT \ln(K^\circ) = \mathcal{F} [E^\circ(HClO/Cl_2) - E^\circ(Cl_2/Cl^-)] - RT \ln(K_a^\circ) + 2RT \ln(K_e^\circ)$$

C'est à dire à 298 K, $RT \ln(x)/\mathcal{F} = 0,06 \log(x)$:

$$\log(K^\circ) = \frac{[E^\circ(Cl_2/Cl^-) - E^\circ(HClO/Cl_2)]}{0,06} + \log(K_a^\circ) - 2 \log(K_e^\circ)$$

$$\log(K^\circ) = \frac{1,36 - 1,63}{0,06} - 7,5 - 2 \times (-14) \Rightarrow K^\circ = 10^{16}$$

11. On commence par dresser un tableau d'avancement (la réaction est écrite avec un coefficient 2 pour HCl, ce qui implique $\Delta_r H^\circ = 2 \times \Delta_f H^\circ$) :

H ₂	Cl ₂	= 2HCl
n_0	n_0	0
$n_0 - \xi$	$n_0 - \xi$	2ξ
0	0	2n ₀

Pour le système calorifugé considéré à pression constante, $\Delta H = 0$ au cours de la transformation.

L'enthalpie étant une fonction d'état, on imagine le chemin suivant pour atteindre l'état final :

- réaction complète à 298 K : $\Delta H_1 = \xi_f \Delta_r H^\circ = n_0 \times 2\Delta_f H^\circ$;
 - échauffement des produits à la température : $\Delta H_2 = 2n_0 C_{p,m}(T_f - T_i)$.
- On en déduit : $0 = 2n_0 \Delta_f H^\circ + 2n_0 C_{p,m}(T_f - T_i)$, donc :

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_f H^\circ}{C_{p,m}} = 298 - \frac{-92,3 \times 10^3}{29,1} \Rightarrow T_f = 3,5 \times 10^3 \text{ K}$$

La réaction conduit à une élévation théorique de température très importante. Si elle se produit brutalement dans l'électrolyseur, il peut y avoir une augmentation brutale de pression d'où **un risque d'explosion**.

12. Analyse de l'électrolyseur :

- (a) Le diaphragme sépare les compartiments anodique et cathodique pour **empêcher** :

- **la rencontre des ions hydroxyde et du dichlore** qui entraînerait la dismutation de ce dernier ;
 - **la rencontre du dihydrogène et du dichlore** et le risque d'explosion.
- (b) Ce diaphragme augmente la **résistance électrique** de la cellule d'électrolyse, il y a donc une surconsommation d'énergie par effet Joule.
- (c) On constate que les ions Na^+ et Cl^- peuvent traverser la membrane, on obtient donc un **mélange de sel et de soude**.