

**Devoir non surveillé n°11** (correction)

Extrait Centrale Supélec PSI 2016

**1 Obtention de cristaux de chlorure de sodium par évaporation d'eau de mer**

1. **La salinité de l'eau de mer est la somme des solubilités des différents sels** : NaCl, MgCl<sub>2</sub>.

Elle est nécessairement supérieure à la concentration massique du seul chlorure de sodium.

2. **Le soleil favorise l'évaporation car la pression de vapeur saturante augmente avec la température.**

Le vent favorise l'évaporation car au-dessus de l'eau, **le vent change l'air humide en de l'air sec**, l'eau liquide doit à nouveau s'évaporer pour établir une pression partielle en eau dans l'air égale à la pression de vapeur saturante.

3. On appelle  $t$  la concentration massique et  $c_0$  la concentration molaire :

$$t = \frac{m}{V} = \frac{n \times M}{V} = \frac{n}{V} \times M = c_0 \times M$$

$$\text{On en déduit : } c_0 = \frac{t}{M} = \frac{27,2}{35,5 + 23,0} \Rightarrow \boxed{c_0 = 0,46 \text{ mol.L}^{-1}}$$

4. Précipitation du chlorure de sodium :

- (a) La concentration molaire est initialement égale à  $c_0 = \frac{n_0}{V_{ini}}$ .

La diminution du volume à quantité de matière constante entraîne l'augmentation de la concentration molaire jusqu'à la limite de solubilité, à l'apparition du précipité :

$$c_{app} = \frac{n_0}{V_{lim}}$$

Or, à l'apparition du précipité, l'équilibre est défini, ce qui impose :

$$K_s = [\text{Na}^+][\text{Cl}^-] = c_{app}^2 \Rightarrow c_{app} = \sqrt{K_s} = 6,0 \text{ mol.L}^{-1}$$

Ce qui donne pour le pourcentage de diminution volumique :

$$\frac{V_{ini} - V_{lim}}{V_{ini}} = \frac{n_0/c_0 - n_0/c_{app}}{n_0/c_0} = \frac{1/c_0 - 1/c_{app}}{1/c_0} \Rightarrow \boxed{\frac{V_{ini} - V_{lim}}{V_{ini}} = 1 - \frac{c_0}{c_{app}}}$$

Application numérique :

$$\frac{V_{ini} - V_{lim}}{V_{ini}} = 1 - \frac{0,46}{6} \Rightarrow \boxed{\frac{V_{ini} - V_{lim}}{V_{ini}} = 92\%}$$

- (b) Il reste 20% de chlorure de sodium en solution comme si on était parti d'une concentration  $c'_0 = \frac{0,46}{5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

$$\frac{V_{ini} - V_{lim}}{V_{ini}} = 1 - \frac{0,46/5}{6} \Rightarrow \boxed{\frac{V_{ini} - V_{lim}}{V_{ini}} = 98,5\%}$$

**2 Diagramme E-pH de l'élément chlore**

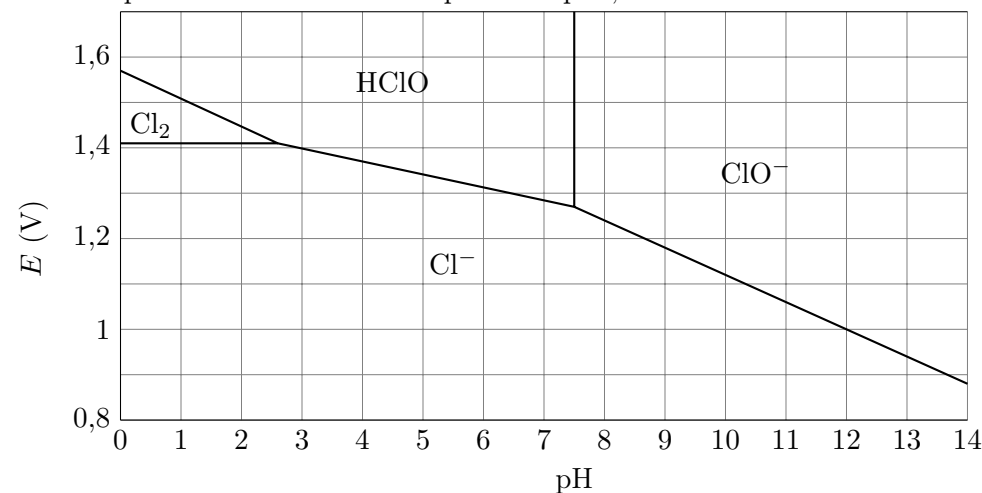
1. On commence par déterminer le nombre d'oxydation du chlore dans les différentes entités :

— dans ClO<sup>-</sup> et HClO : n.o.(Cl)=+I :

— dans Cl<sub>2</sub> : n.o.(Cl)=0 ;

— dans Cl<sup>-</sup> : n.o.(Cl)=-I.

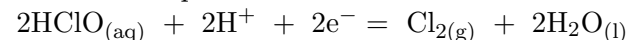
HClO et ClO<sup>-</sup> sont les formes acide et basique d'un couple acide base, ClO<sup>-</sup> est donc présent dans des milieux plus basiques, on en déduit :



On constate que le dichlore se dismute quand le pH augmente, le dichlore n'existe que pour  $\text{pH} < 3$ .

2. La frontière est définie par l'égalité des concentrations  $[\text{HClO}] = [\text{ClO}^-]$ , on a, dans ce cas,  $\text{pH} = \text{pK}_a$ . Par lecture graphique, on en déduit :  $\boxed{\text{pK}_a = 7,5}$ .

3. On considère la demi-équation de réaction :



Ce qui donne pour le potentiel d'électrode :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[H^+]^2 [HClO]^2}{P_{Cl_2}/P^\circ} \right)$$

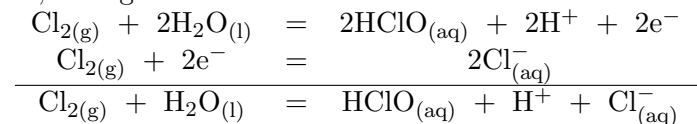
À la frontière,  $[HClO] = c_{tra}$ ,  $P_{Cl_2} = P^\circ$  et  $[H^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  pour  $\text{pH} = 0$ , on en déduit :

$$E(\text{pH} = 0) = E^\circ + 0,03 \log (c_{tra}^2) = E^\circ + 0,06 \log (c_{tra})$$

On en déduit par lecture graphique :

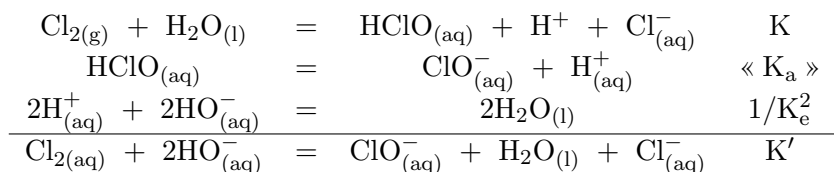
$$1,57 = E^\circ + 0,06 \log (10^{-1}) = E^\circ - 0,06 \Rightarrow \boxed{E^\circ = 1,63 \text{ V}}$$

4. En milieu basique, le dichlore est à la fois le meilleur oxydant et le meilleur réducteur, il réagit sur lui-même selon :

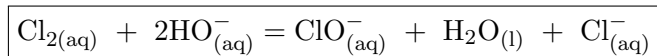


On passe alors en milieu basique en deux étapes :

- en transformant  $HClO$  en  $ClO^-$  forme stable du couple en milieu basique ;
- en supprimant les ions  $H^+$  à l'aide d'ions hydroxyde  $HO^-$ .



Ce qui donne pour la réaction écrite en milieu basique :



Cette réaction est une réaction de **dismutation**.

Constante de réaction :

L'équation de réaction étant la somme des trois équations écrites ci-dessus, sa constante correspond au produit des constantes :

$$K' = \frac{K \times K_a}{K_e^2}$$

Pour déterminer la constante  $K$ , on utilise l'équation des potentiels à l'équilibre :

$$E^\circ(HClO/ClO^-) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[H^+]^2 [HClO]^2}{P_{Cl_2}/P^\circ} \right) = E^\circ(Cl_2/Cl^-) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{P_{Cl_2}/P^\circ}{[Cl^-]^2} \right)$$

On en déduit :

$$K = \frac{[Cl^-][H^+][HClO]}{P_{Cl_2}/P^\circ} = 10^{\frac{E^\circ_{Cl_2/Cl^-} - E^\circ_{HClO/Cl_2}}{0,06}}$$

On en déduit :

$$K' = \frac{10^{\frac{1,36-1,63}{0,06}} \times 10^{-7,5}}{10^{-28}} \Rightarrow \boxed{K' = 10^{16}}$$

On constate que la réaction est très favorisée en milieu basique, ce qui est cohérent avec l'absence de domaine d'existence du dichlore pour  $\text{pH} > 2,5$ .