

Filière MP, PSI

EPREUVE DE PHYSIQUE II (Chimie - Thermodynamique)

Durée : 3 heures

Calculatrices autorisées

*Le sujet comporte deux problèmes indépendants. Dans **chaque** problème de **nombreuses** parties sont également indépendantes.*

*Lorsqu'il est demandé de calculer **une** grandeur **une** réponse **numérique** est attendue.*

Second problème : le chlore

(= vt 411 l'e,rettoe

1. Structure

1° Le chlore est un élément de numéro atomique $Z = 17$ et de masse molaire $35,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

- Déterminer sa structure électronique.
- Quelle est la valence la plus probable ?
- Quel est le nom des éléments de la colonne du chlore ? Citez-en deux autres.
- Expliquer pourquoi la masse atomique n'est pas entière.

2° Représenter le schéma de LEWIS, le plus probable, pour les molécules ou ions suivants :

- Dichlore Cl_2
- Chlorure d'hydrogène HCl
- Ion hypochlorite ClO^-
- Trichlorure de phosphore PCl_3 . Quelle est la forme de la molécule ? Possède-t-elle un moment dipolaire ? (numéro atomique du phosphore : 15)

II. Diagramme potentiel-pH

On a reporté sur le diagramme les domaines de prédominance des espèces en solution :

Cl_2 , Cl_2 , HClO_2 (acide hypochloreux), et ClO_2^- (ion hypochlorite) .

On a adopté la convention suivante : sur la frontière entre deux espèces, les concentrations des deux espèces en solution sont égales à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

On a aussi reporté le diagramme potentiel-pH pour le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ pour une pression de dioxygène égale à 1 bar.

Toutes les espèces étudiées étant en solution aqueuse, on ne notera plus l'indice aq .

On prendra $R.T \cdot \ln x = 0,06 \log x$.



3° Calculer le pK, du couple acidobasique $\text{HClO} / \text{ClO}^-$

4° Calculer le **potentiel normal d'oxydoréduction** à $\text{pH} = 0$ pour les couples: $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$ et HClO

$/\text{Cl}_2$. 5° Déterminer **théoriquement et calculer la pente de la frontière** entre Cl_2 et HClO .

6° Le chlore est modérément soluble dans l'eau. Sa solubilité maximale est voisine de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans les conditions courantes de température et de pression.

6.1 L'eau de chlore (dichlore dissous dans de l'eau pure) est-elle thermodynamiquement stable ?

6.2 On dissout 0,1 mole de dichlore dans 1 litre d'eau pure. Ecrire la réaction qui se produit en ne tenant pas compte du caractère réducteur du solvant eau. En s'aidant du diagramme, déterminer l'ordre de grandeur du pH final et du potentiel rédox de la solution.

6.3 L'action réductrice de l'eau se manifeste lentement. Ecrire la réaction et donner le pH de la solution précédente à l'équilibre thermodynamique.

7° En faisant passer un courant de dichlore dans une solution de soude, on obtient de l'eau de Javel .

- En s'aidant du **diagramme** potentiel-pH, écrire la réaction qui se produit.
- Quel est le constituant oxydant de l'eau de Javel ?
- Quel est l'intérêt de l'eau de Javel par **rapport** à l'eau de chlore ?
- Pourquoi est-il formellement déconseillé de mélanger de l'acide et de l'eau de Javel ?

8° En prenant toutes les précautions nécessaires, on mélange 10 mL d'une solution d'acide **chlorhydrique** à 0,50 mole par litre et 10 mL d'une solution **d'hypochlorite** de sodium (totalement soluble) à 0,20 mole par litre. On ne tiendra pas compte du caractère réducteur de l'eau.

8.1 Ecrire les réactions .

8.2 Déterminer pratiquement sans calcul l'état final de la solution : pH et concentrations des espèces majoritaires. On utilisera le diagramme pour justifier les approximations.

III. Electrolyse d'une solution de chlorure de sodium

On réalise l'électrolyse d'une solution à 1 mol.L^{-1} de chlorure de sodium dans un électrolyseur à électrodes en **graphite**.

On donne les potentiels normaux **d'oxydoréduction** (à $\text{pH} = 0$) :

H^+/H_2 : $E^\circ = 0 \text{ V}$ $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $E^\circ = 1,23 \text{ V}$

Cl_2/Cl^- : $E^\circ = 1,36 \text{ V}$

Na^+/Na : $E^\circ = -2,71 \text{ V}$

On rappelle **également** la valeur de la constante de Faraday : $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

9° Ecrire les réactions qui doivent se produire à la cathode et à l'anode si on ne tient compte que de l'aspect **thermodynamique du problème**.

10° On observe en fait un **dégagement** de dichlore gazeux sur une des électrodes et de dihydrogène sur l'autre électrode lorsque la **ddp** est supérieure à 1,65 Volt.

10.1 Expliquer ce phénomène.

10.2 Ecrire les deux demi réactions à l'anode et à la cathode, puis l'équation bilan.

11. En fait , on acidifie la solution pour éviter la dismutation du dichlore dégagé.

- Expliquer la phrase précédente à partir du diagramme **potentiel-pH**.
- Ecrire la réaction bilan en tenant compte de l'acidité de la solution.
- La conductivité électrique de la solution évolue-t-elle au cours de l'électrolyse ? Si oui, dans quel sens ?

12° La résistance électrique de la solution entre les électrodes est égale à 10 S et le débit de dichlore est de $0,024 \text{ cm}^3$ par seconde dans les conditions où le volume molaire est de 24 litres. Déterminer l'intensité et la

tension aux bornes de l'électrolyseur.

Fin de l'épreuve