

Concours Centrale-Supélec 2016

Physique–Chimie 2 PSI

4 heures

Calculatrices autorisées

Les données numériques utiles sont regroupées en fin d'énoncé.

I Le chlorure de sodium, un sel courant pour de nombreuses applications

Le chlorure de sodium NaCl peut être obtenu soit à partir d'eau de mer par évaporation (sel marin) soit à partir de gisements souterrains (sel minier).

I.A – Obtention de cristaux de chlorure de sodium par évaporation d'eau de mer

La composition moyenne de l'eau de mer pour une salinité de 35 g.L^{-1} correspond à $27,2 \text{ g.L}^{-1}$ en chlorure de sodium et $3,8 \text{ g.L}^{-1}$ en chlorure de magnésium. Le sel de mer est obtenu par évaporation de l'eau sous l'action conjuguée du soleil et du vent.

I.A.1)

- Commenter le fait que la salinité de l'eau de mer est supérieure à la concentration massique en chlorure de sodium.
- Justifier que le vent et le soleil sont favorables à l'évaporation.

I.A.2) Calculer la concentration molaire moyenne en chlorure de sodium de l'eau de mer.

I.A.3) Pour une solution à $27,2 \text{ g.L}^{-1}$ en chlorure de sodium dans de l'eau pure déterminer:

- le pourcentage de diminution volumique pour obtenir l'apparition du premier cristal. Le pourcentage de diminution volumique correspond à $(V_{\text{initial}} - V_{\text{limite}})/V_{\text{initial}}$, où V_{initial} est le volume initial de la solution et V_{limite} le volume de celle-ci lors de l'apparition du premier cristal;
- le pourcentage de diminution volumique pour avoir précipitation à 80%. Quel pourrait être l'intérêt de ne pas évaporer toute l'eau ?
- Sachant que l'eau de mer contient aussi en proportions non négligeables ($3,8 \text{ g.L}^{-1}$) du chlorure de magnésium MgCl_2 , comment sont modifiés qualitativement les pourcentages de diminution volumique ? Comment nomme-t-on un tel effet ?

I.B – Production de dichlore Cl_2 et de soude NaOH

Industriellement trois procédés permettent de produire du dichlore Cl_2 , de la soude NaOH et du dihydrogène H_2 à partir de solutions concentrées de chlorure de sodium 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 et les courbes intensité potentiel correspondantes 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 Cl_2/Cl^- ;
- les cathodes sont en acier;
- l'électrolyte utilisé est une solution de NaCl à 300 g.L^{-1} , c'est-à-dire proche de la saturation à la température de l'électrolyse ;
- la tension d'électrolyse est de $3,5 \text{ V}$;
- on constate un dégagement de dichlore Cl_2 à l'anode et de dihydrogène H_2 à la cathode;

– si la concentration en ions chlorure Cl^- diminue trop, on observe un dégagement de dioxygène O_2 . Lors de cette électrolyse, il faut que ni les ions hydroxydes OH^- , ni le dihydrogène H_2 ne soient en contact avec le dichlore Cl_2 .

I.B.1) Donner les demi-équations électroniques se produisant sur chaque électrode, que l'on nommera, puis le bilan de l'électrolyse réalisée.

I.B.2) Déterminer la constante thermodynamique de la réaction réalisée et indiquer pourquoi l'électrolyse permet de faire cette réaction.

I.B.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 ?

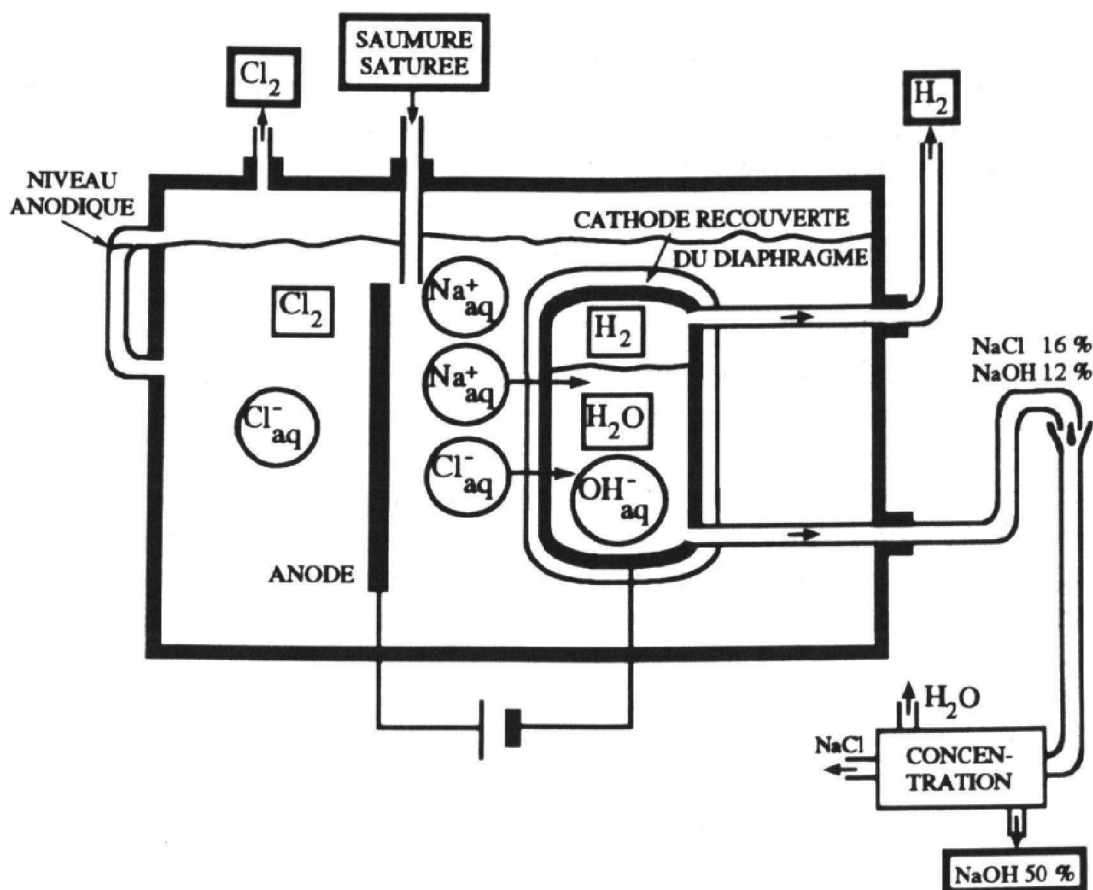


Figure 1 Schéma de principe d'une cellule à diaphragme – Extrait de « Chimie industrielle », p. 324, R. Perrin et J-P. Scharff, Dunod 2ème édition

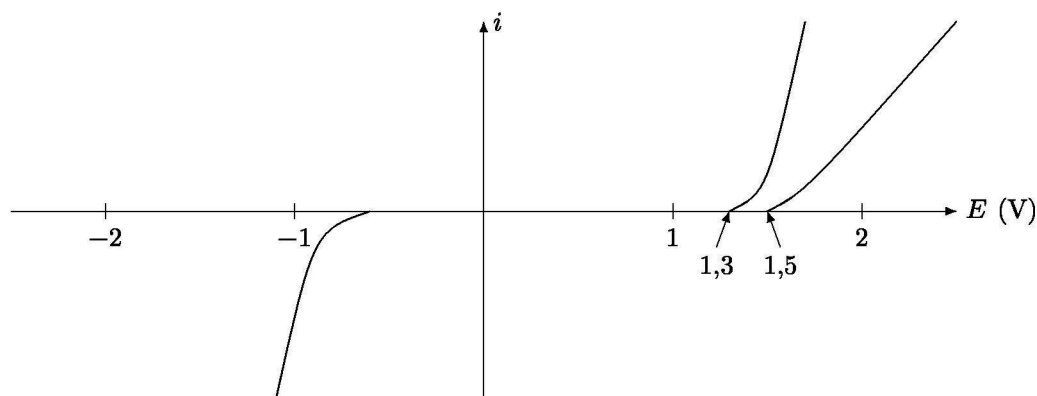


Figure 2 Courbes intensité-potentiel pour le procédé à diaphragme – Extrait de « Chimie industrielle », p. 323, R. Perrin et J-P. Scharff, Dunod 2ème édition

I.B.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.

I.B.5) Sachant que le rendement faradique est de 0,75, déterminer l'énergie nécessaire pour produire 1 m³ de gaz dichlore à 25 °C sous 1 bar.

I.B.6) Justifier le problème observé si la concentration en chlorure Cl⁻ diminue trop.

I.B.7) Justifier l'affirmation selon laquelle il ne faut pas que les ions hydroxydes OH⁻ « rencontrent » le dichlore Cl₂, 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).

I.B.8) Retrouver sur ce diagramme la valeur du pK_a du couple HClO/ClO⁻.

I.B.9) Retrouver sur ce diagramme le potentiel standard du couple HClO/Cl₂ (g).

I.B.10) Écrire la réaction du dichlore Cl₂ en milieu basique. Comment nomme-t-on une telle réaction ? Déterminer sa constante d'équilibre.

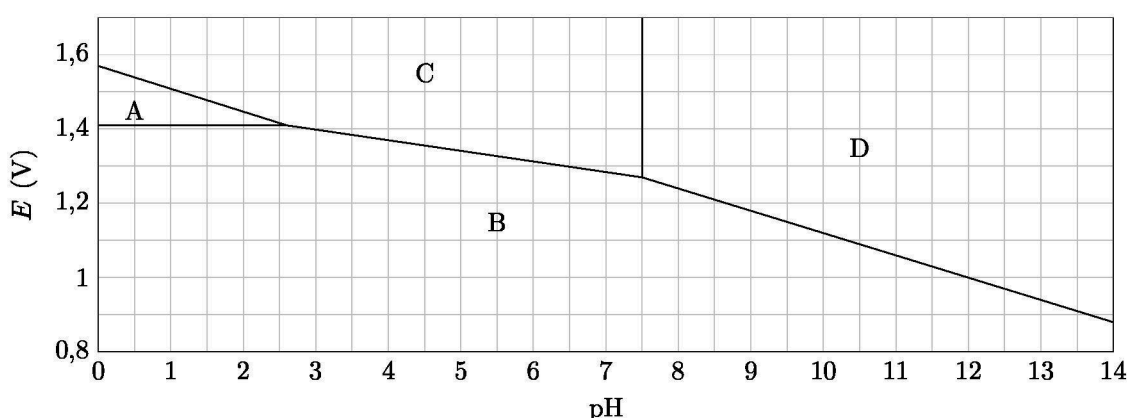


Figure 3 Diagramme E-pH de l'élément chlore

Les espèces envisagées sont: Cl₂ (g), HClO_(aq), ClO⁻_(aq) et Cl⁻_(aq) – Tracé pour une concentration totale en élément chlore C_{tra} = 0,1 mol.L⁻¹ avec équirépartition aux frontières

I.B.11) Déterminer la température de flamme adiabatique de la réaction du dichlore Cl₂ avec le dihydrogène H₂ produisant de l'acide chlorhydrique gazeux HCl sous 1 bar, pour une température initiale de 298 K. Justifier alors le risque d'explosion lié à la « rencontre » entre les deux réactifs.

I.B.12) En observant le schéma de la figure 1, 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 ?

II De la cuisson des œufs

Cette partie a pour objet l'étude d'un cuiseur à œufs. (partie de physique)

Données

Données à 298 K.

Extrait du tableau périodique (masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Numéro atomique	1	6	7	8	11	12	17
Symbole	H	C	N	O	Na	Mg	Cl
Masse molaire	1,01	12,0	14,0	16,0	23,0	24,3	35,5

Rayons ioniques

$$\text{Na}^+ = 97,0 \text{ pm}$$

$$\text{Cl}^- = 181 \text{ pm}$$

Potentiels standards

$$\text{Na}^+_{(\text{aq})}/\text{Na}_{(\text{s})} = -2,71 \text{ V}$$

$$\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})} = 0 \text{ V}$$

$$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = 1,23 \text{ V}$$

$$\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})} = 1,36 \text{ V}$$

Couple acide/base : HClO/ClO^-

Données sur NaCl

$$K_s(25^\circ\text{C}) = 36,0$$

$$\text{solubilité à } 100^\circ\text{C} : 391,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{température de fusion: } 801^\circ\text{C}$$

Données sur $\text{HCl}_{(\text{g})}$

$$\text{enthalpie standard de formation: } -92,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{capacité thermique molaire standard: } 29,1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Données sur l'eau

$$\text{masse volumique: } 1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

$$\text{capacité thermique massique: } 4180 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\text{conductivité thermique: } 0,6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\text{chaleur latente massique de vaporisation: } 2,26 \times 10^6 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$\text{produit ionique: } K_e = 10^{-14}$$

$$\text{température d'ébullition sous 1 bar: } 100^\circ\text{C}$$

Constantes

$$\text{Constante d'Avogadro } N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Constante de Faraday } F = N_A e = 96,5 \times 10^3 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

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

$$\text{Charge élémentaire } e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\text{On prendra } (RT/F) \ln x \approx 0,06 \log x \text{ et } T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273.$$