



CONCOURS ARTS ET MÉTIERS ParisTech - ESTP - ARCHIMÈDE

Épreuve de Physique - Chimie PSI

Correcteur : Stéphane Cortot, PCSI Janson de Sailly (Paris), stephctcom-mail@yahoo.fr

Thèmes traités :

- électrolyse d'une solution aqueuse de NaCl : allure de courbes intensité-potentiel à tracer ;
- électrolyse de NaCl fondu, calcul d'un rendement ;
- thermo : calcul d'enthalpies standard de réactions d'oxydation, utilisation des lois de Hess et de Kirchhoff, calcul d'une pression de corrosion ;
- un peu de cristallographie sur une structure fluorine (décrite).

Commentaires généraux :

Sujet globalement bien adapté à la filière PSI et au niveau e3a, peu calculatoire, testant bien la compréhension des points essentiels.

Il n'y a pas de grave erreur d'énoncé (hormis la coquille « Na^{2+}/Na », dont on peut attendre d'un étudiant moyen qu'il la corrige de lui-même...). Par contre, il y a quelques imprécisions dans les données (il manque la charge des ions, la température de $\Delta_{fus} H^0$ et l'indication que les $C_{p_i}^0$ sont

considérés indépendants de T), il y a quelques anomalies sur la température (E^0 donné à 298 K et $\frac{RT}{F} \ln 10$ donné à 353 K dans la question G2, température étrange de la question H7...) et les hypothèses de chaque question ne sont pas toujours bien précisées, par exemple G3 mais on comprend après...

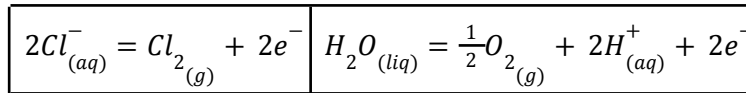
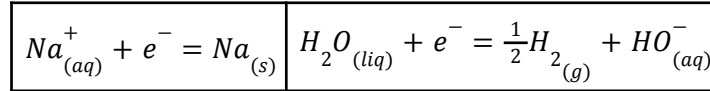
TROISIEME PARTIE CHIMIE DU SODIUM
--

G / ÉLABORATION DU SODIUM

1/ Réduction de l'oxyde de sodium Na_2O

G1. Le sodium est un métal alcalin, donc très réducteur. La réduction par voie thermique des sels de sodium est donc a priori difficile. Il faut une température très élevée pour réduire Na_2O par le carbone. En outre, Na_2O n'est pas disponible couramment.

La production de sodium par voie thermique est toutefois « envisageable », bien que moins intéressante que l'électrolyse. C'était l'un des premiers modes de production (procédé Deville vers 1850 à partir de Na_2CO_3).

2/ Électrolyse d'une solution aqueuse concentrée de NaCl (saumure)**G2.** Les espèces oxydables dans le compartiment **anodique** sont l'ion chlorure et l'eau :Les espèces réductibles dans le compartiment **cathodique** sont l'ion sodium et l'eau :

Pour « déterminer les potentiels d'oxydoréduction », il faut faire l'hypothèse que la loi de Nernst est applicable indépendamment pour chaque couple. On fait de plus l'hypothèse que les gaz sont parfaits et présents sous $p^0 = 1 \text{ bar}$, que le sodium est présent (!), que les activités et les concentrations des solutés sont assimilables malgré les concentrations élevées ($[Na^+] = [Cl^-] = \frac{C_m}{M} = 5,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et que l'activité de l'eau est de 1...

Pour l'application numérique, on prend les valeurs des potentiels standard à 25°C, ce qui n'est pas très cohérent avec le fait que $\frac{RT}{F} \ln 10$ est fourni à 80°C, température de la cellule, mais étant donné les hypothèses simplificatrices faites, on se contente de valeurs approximatives...

Anode :

$$E(Cl_2/Cl^-)/V = E^0(Cl_2/Cl^-)/V + \frac{0,070}{2} \log \log \frac{\frac{P_{Cl_2}}{p^0}}{\left(\frac{[Cl^-]}{c^0}\right)^2} = 1,36 + 0,035 \log \log \frac{1}{5,5^2} \approx 1,31$$

$$E(O_2/H_2O)/V = E^0(O_2/H_2O)/V + \frac{0,070}{2} \log \log \left(\frac{P_{O_2}}{p^0}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{[H^+]}{c^0}\right)^2 = 1,23 - 0,070 pH = 0,95$$

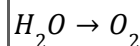
Cathode :

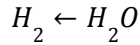
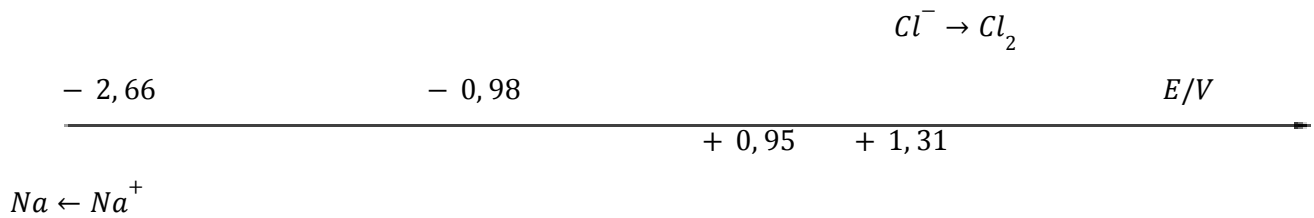
$$E(Na^+/Na)/V = E^0(Na^+/Na)/V + 0,070 \log \log \frac{[Na^+]}{c^0} = -2,71 + 0,070 \log \log 5,5 \approx -2,66$$

$$E(H^+/H_2)/V = E^0(H^+/H_2)/V + 0,070 \log \log \frac{\frac{[H^+]}{c^0}}{\left(\frac{P_{H_2}}{p^0}\right)^{\frac{1}{2}}} = 0,00 - 0,070 pH = -0,98$$

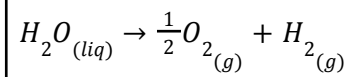
Récapitulatif :

Anode : $E(Cl_2/Cl^-) = +1,31 \text{ V}$ et $E(O_2/H_2O) = +0,95 \text{ V}$
Cathode : $E(Na^+/Na) = -2,66 \text{ V}$ et $E(H^+/H_2) = -0,98 \text{ V}$

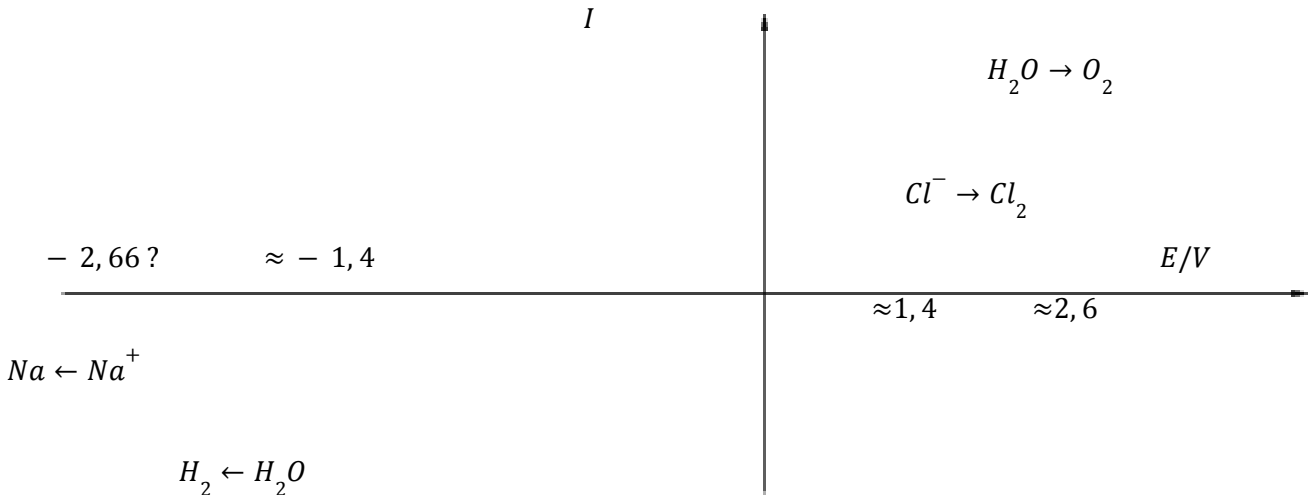
G3. Pour cette question, il paraît naturel de faire l'hypothèse que les couples sont rapides, surtout si on lit le paragraphe en italique et la question qui suivent !*I*



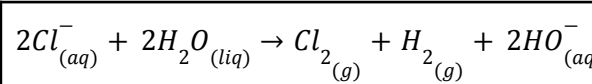
Si les couples étaient rapides comme ci-dessus, on voit que l'eau serait la première espèce oxydée et la première espèce réduite. Le bilan de l'électrolyse serait donc, si on considère que H^+ et HO^- finissent par se recombier :



G4. En tenant compte des surtensions :



G5. Le dichlore est finalement l'espèce produite à l'anode. Le bilan de l'électrolyse est donc :



Cette réaction produit industriellement du gaz dichlore, du gaz dihydrogène, et de l'hydroxyde de sodium (les ions Na^+ migrent à travers la membrane).

Il est naturellement **impossible de produire du sodium ainsi**, l'eau est réduite bien plus facilement que Na^+ , même avec la surtension.

Compte tenu des surtensions, la tension **minimale** à appliquer pour avoir une intensité décelable est :

$$U_{min} \approx 1,4 - (-1,4) = 2,8 V$$

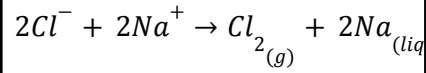
Il faut en pratique davantage pour avoir une intensité suffisante et compenser la chute ohmique.

3/ Électrolyse du chlorure de sodium fondu

G6. Réactions aux électrodes (le sodium est liquide à 600°C) :

anode : $2Cl^- = Cl_{2(g)} + 2e^-$	Cathode : $Na^+ + e^- = Na_{(liq)}$
---	--

Bilan de l'électrolyse :



Hors surtensions, la tension minimale à appliquer est :

$$U_{min} = 0,86 - (-2,77) = 3,63$$

En réalité, pour obtenir l'intensité désirée et pour compenser l'importante chute ohmique, la tension appliquée industriellement est plutôt de l'ordre de 7 à 8 V. Le sel fondu a une résistance électrique relativement élevée, et l'important effet joule permet de maintenir la température du bain vers 600°C et d'assurer la fonte du chlorure de sodium introduit en continu.

À l'anode, du **gaz dichlore** est produit, c'est donc lui qui est récupéré dans la cloche centrale et dans le tuyau dirigé vers la gauche du schéma.

À la cathode, le **sodium** est produit à l'état **liquide** puisque le système est à 600°C (l'énoncé rappelait, après conversion en °C, $T_{fus} = 98^\circ\text{C}$ et $T_{eb} = 883^\circ\text{C}$ pour le sodium). De plus, on voit que la densité du sodium liquide est de 0,85, alors que celle du sel fondu est de 1,55. Le sodium liquide va donc remonter à la surface du bain électrolytique. On le récupère par le tuyau dirigé vers la droite. *Remarque : le collecteur est mal dessiné à gauche du schéma !*

G7. Quantité de matière d'électrons débités par le générateur, donc de sodium produit en théorie :

$$n = \frac{q}{F} = \frac{It}{F}$$

D'où la masse de sodium produite :

$$m = nM = \frac{ItM}{F} = 9,3 \cdot 10^2 \text{ kg}$$

Comme la production effective est de $m' = 830 \text{ kg}$, le rendement est :

$$R_E \approx 90\%$$

G8. En solution aqueuse, on voit que les potentiels redox des couples Ba^{2+}/Ba et Ca^{2+}/Ca sont très proches de celui de Na^+/Na , mais ici, dans le sel fondu, ils doivent être assez nettement inférieurs étant donné le très bon rendement de la cellule. On ne peut toutefois pas exclure la formation d'une petite quantité de baryum ou de calcium à la cathode, qui pourraient se dissoudre dans le sodium liquide.

Pour purifier le sodium, il suffit de le laisser refroidir, mais en le maintenant liquide. Ba et Ca précipitent (recristallisation). On peut alors filtrer.

H/ RÉACTIVITÉ DU SODIUM

1/ Réactivité du sodium solide avec le dioxygène

H1. [1] est l'équation de la réaction de formation de $Na_2O_{(s)}$ à 298 K, dont on a multiplié les nombres stœchiométriques par 2 :

$$\Delta_r H_1^0 = 2\Delta_f H_{Na_2O_{(s)}}^0 = -828,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H_1^0 < 0$: la réaction est exothermique.

H2. $\Delta_r G_1^0(T) = \Delta_r H_1^0(T) - T\Delta_r S_1^0(T)$

On calcule l'entropie de réaction à 298 K à partir des entropies molaires standard des constituants à

cette température : $\Delta_r S_1^0 = 2S_{Na_2O(s)}^0 - 4S_{Na(s)}^0 - S_{O_2(g)}^0 = -259,6 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

On trouve donc, à 298 K :

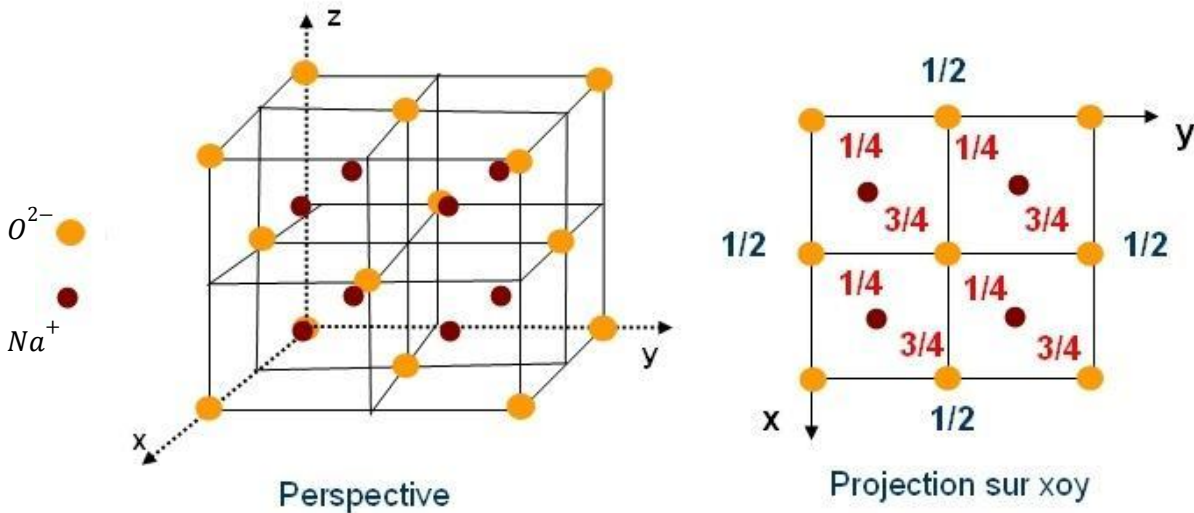
$\Delta_r G_1^0 = -751 kJ \cdot mol^{-1}$
$K_1^0 = e^{\left(-\frac{\Delta_r G_1^0}{RT}\right)} \approx 5 \cdot 10^{+131}$

$K_1^0 \gg 1$: réaction très favorable thermodynamiquement, conduisant à la disparition totale du sodium en excès de dioxygène, à une pression résiduelle de dioxygène infime sinon.

H3. La pression de corrosion est la pression partielle d'équilibre de O_2 de la réaction [1] en présence des deux solides :

$p_{O_2} = \frac{p^0}{K_1^0} \approx 2 \cdot 10^{-132} bar$

Cette pression est évidemment infime, illustrant ainsi la facilité thermodynamique de la réaction [1], et confirmant la difficulté de la réaction inverse évoquée en G1.

H4.**H5.** Il y a $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ions O^{2-} et 8 ions Na^{+} par maille :Population : 4 ions O^{2-} et 8 ions Na^{+} par mailleChaque ion O^{2-} est au contact de 8 cations Na^{+} et chaque ion Na^{+} est entouré de 4 anions O^{2-} :

Coordination : 8/4

H6. Distance anion-cation : $d = R_{(Na^{+})} + R_{(O^{2-})}$. La tangence entre ions se fait selon la grande diagonale du cube, donc $d = \frac{a\sqrt{3}}{4}$. On en déduit le paramètre de maille :

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} (R_{(Na^{+})} + R_{(O^{2-})}) = 543 \text{ pm}$$

Masse volumique :

$$\rho_{Na_2O} = \frac{4M_O + 8M_{Na}}{N_a a^3} = 2,57 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

2/ Réactivité du sodium liquide avec le dioxygène**H7.** Les données fournissent $\Delta_f H_{Na_2O_{2(s)}}^0$ (298 K). Or à 298 K, la réaction de formation est définie à partir de sodium solide. On va donc avoir besoin d'utiliser l'enthalpie standard de fusion du sodium : l'énoncé la fournit, mais ne précise pas à quelle température. On peut supposer que c'est à $T_{fus} = 371 \text{ K}$, on commence donc par la calculer à 298 K en appliquant la loi de Kirchhoff à la réaction de fusion $Na_{(s)} = Na_{(liq)}$:

$$\Delta_{fus} H_{Na}^0 (298 \text{ K}) = \Delta_{fus} H_{Na}^0 (371 \text{ K}) + (298 - 371) \text{ K} \times \left(C_{pNa_{(liq)}}^0 - C_{pNa_{(s)}}^0 \right) = 2,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La réaction de fusion $Na_{(s)} = Na_{(liq)}$ à 298 K se trouve également être la réaction de formation dusodium liquide à cette température. Donc $\Delta_f H_{Na_{(liq)}}^0 (298 \text{ K}) = \Delta_{fus} H_{Na}^0 (298 \text{ K}) = 2,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On peut donc maintenant appliquer la loi de Hess pour trouver l'enthalpie standard de la réaction [2] à 298 K :

$$\Delta_r H_2^0(298\text{ K}) = \Delta_f H_{Na_2O_2(s)}^0(298\text{ K}) - 2\Delta_f H_{Na(lig)}^0(298\text{ K}) - \Delta_f H_{O_2(g)}^0(298\text{ K}) = -515,3\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Il reste à appliquer la loi de Kirchhoff à la réaction [2] pour trouver $\Delta_r H_2^0$ à la température demandée de 673 K :

$$\Delta_r H_2^0(673\text{ K}) = \Delta_r H_2^0(298\text{ K}) + (673 - 298)\text{K} \times \left(C_{p_{Na_2O_2(s)}}^0 - 2C_{p_{Na(lig)}}^0 - C_{p_{O_2(g)}}^0 \right)$$

On trouve :

$$\Delta_r H_2^0(673\text{ K}) = -514,8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

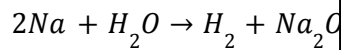
$\Delta_r H_2^0(673\text{ K}) < 0$: la réaction est exothermique. On constate en outre que l'effet de la température est minime, on pourrait se placer dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

Au fait, pourquoi nous avoir demandé cette température de 673 K, alors qu'on nous dit que le sodium est à 450 K ?..

H8. La température de flamme théorique suppose une transformation adiabatique. Or lors de l'inflammation, il y a toujours des pertes thermiques dans le sodium, dans l'air...

De plus, si la température théorique a été calculée avec l'équation [2], elle envisage la formation de Na_2O_2 solide. Or à 2800 K, on est largement au-dessus de la température de fusion de cet oxyde, qui est donc en réalité produit liquide. La température atteinte est alors moins élevée que prévue car une partie de la chaleur libérée par la réaction sert à la fusion de Na_2O_2 ...

H9. Le sodium est oxydé par la vapeur d'eau :



Réaction rapide, exothermique, le dihydrogène peut s'enflammer s'il y a trop d'eau... Un circuit de refroidissement au sodium doit donc être totalement protégé de l'air et de l'eau...