

PSI / PSI 2022 - 2023*
DM CHIMIE N°2 - pour le mardi 8 novembre

CENTRALE PSI (Extrait)

PRODUCTION DE DICHLORE ET DE SOUDE

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 $300 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 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.

N.B. : Les réactions seront écrites obligatoirement en milieu basique.

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 ?

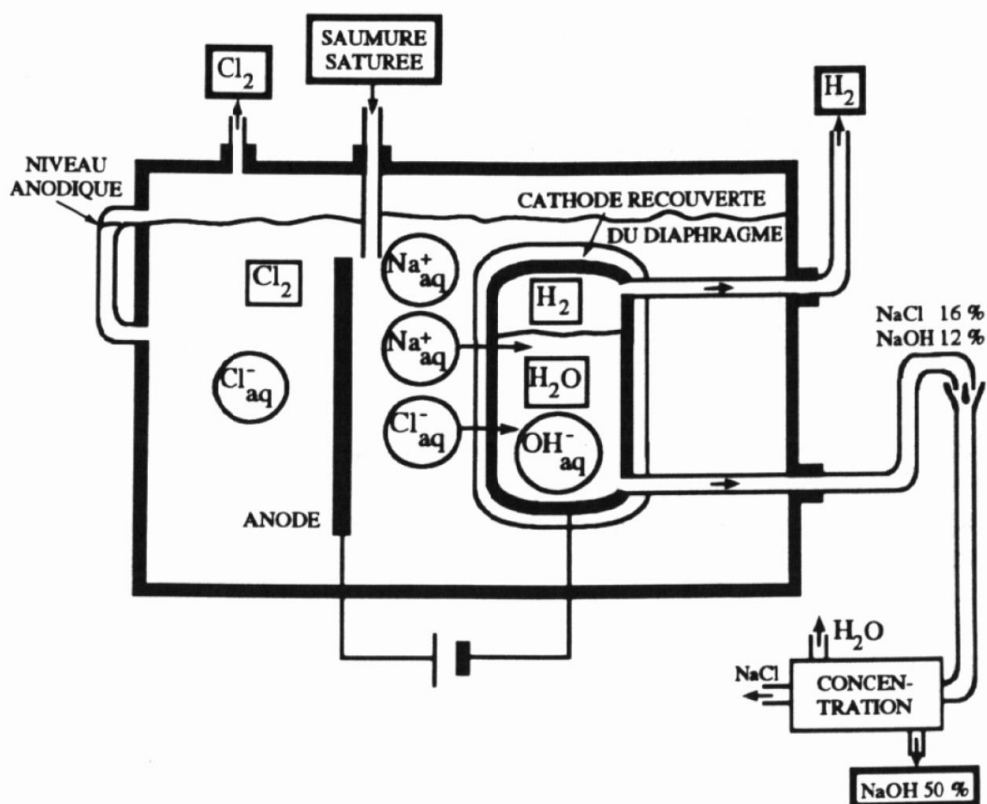


Figure 1 Schéma de principe d'une cellule à diaphragme – Extrait de « Chimie industrielle », p. 324, R. Perrin et J-P. Scharff, Dunod 2ème édition

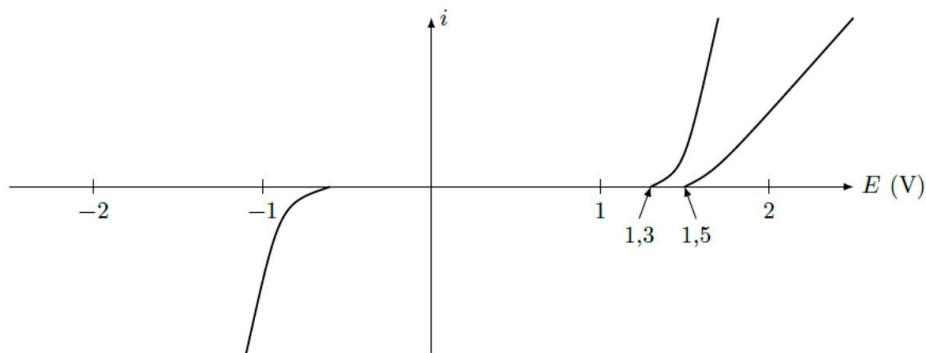


Figure 2 Courbes intensité-potential pour le procédé à diaphragme – Extrait de « Chimie industrielle », p. 323, R. Perrin et J-P. Scharff, Dunod 2ème édition

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).

On utilisera la convention usuelle pour les gaz : P_i = 1 bar.

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

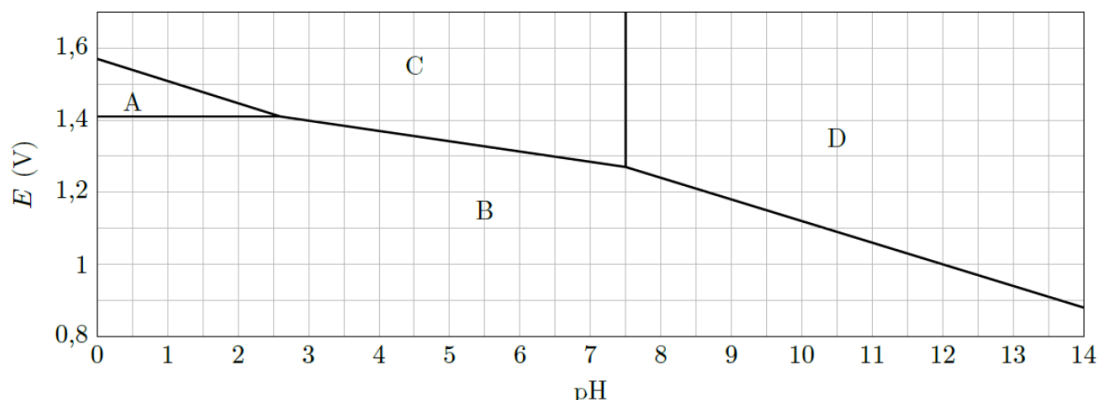


Figure 3 Diagramme E-pH de l'élément chlore – Les espèces envisagées sont : Cl₂(g), HClO(aq), ClO⁻(aq) et Cl⁻(aq) – Tracé pour une concentration totale en élément chlore c_{tra} = 0,1 mol·L⁻¹ avec équirépartition aux frontières

I.B.12) En observant le schéma de la figure 1, répondre aux questions suivantes.

a) Quel est le double rôle du diaphragme ?

b) 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 ?

c) Pourquoi par ce procédé obtient-on de la soude impure ?

Potentiels standards



Constantes

Constante d'Avogadro	$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = N_A e = 96,5 \times 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Charge élémentaire	$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

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