PARTIE CHIMIE – CENTRALE PSI 2016 (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 $g{\cdot}L^{-1}$, c'est-à-dire proche de la saturation à la température de l'électrolyse ;
- la tension d'électrolyse est de 3,5 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 ?

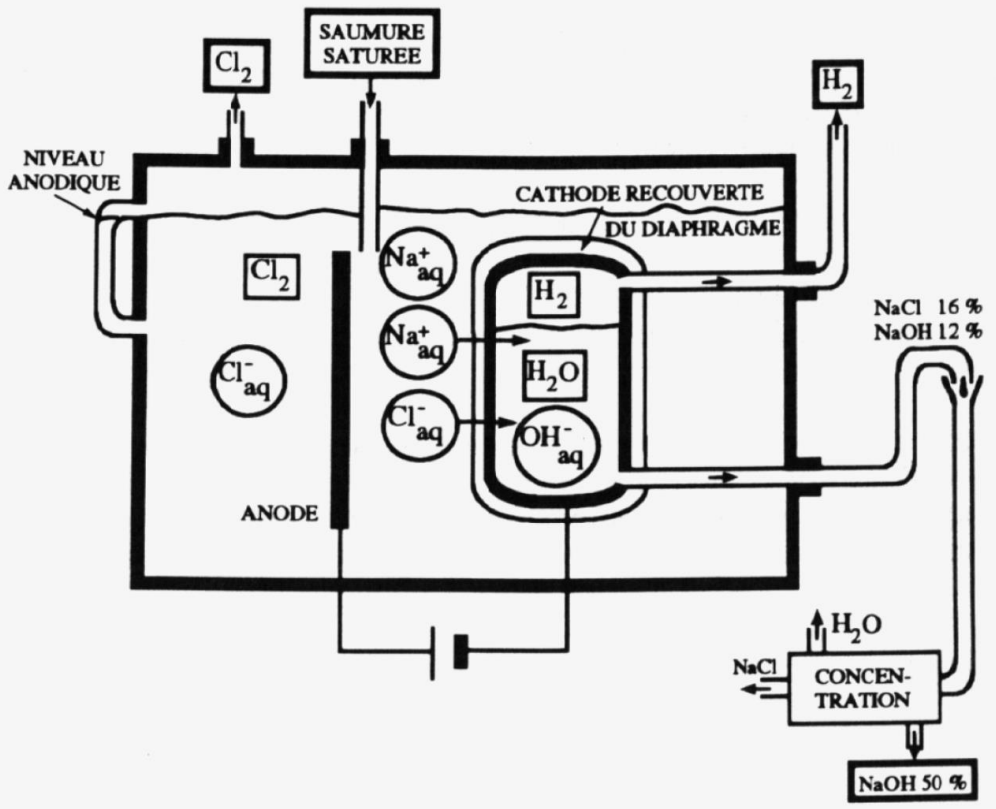

Figure 1 Schéma de principe d'une cellule à diaphragme – Extrait de « Chimie industrielle », p. 324, R. Perrin et J-P. Scharff, Dunod 2ème édition

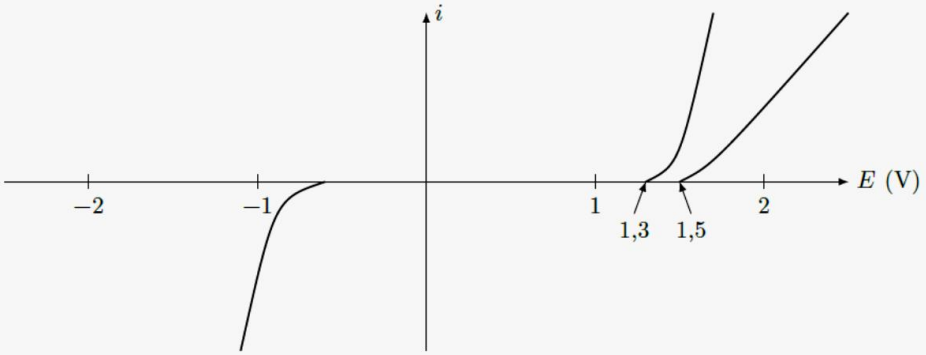

Figure 2 Courbes intensité-potentiel pour le procédé à diaphragme – Extrait de « Chimie industrielle », p. 323, R. Perrin et J-P. Scharff, Dunod 2ème édition

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 m^3 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 Cl_2, 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 $HClO/Cl_{2\,(g)}$.

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

I.B.10) Écrire la réaction du dichlore Cl_2 en milieu basique. Comment nomme-t-on une telle réaction ? Déterminer sa constante d'équilibre.

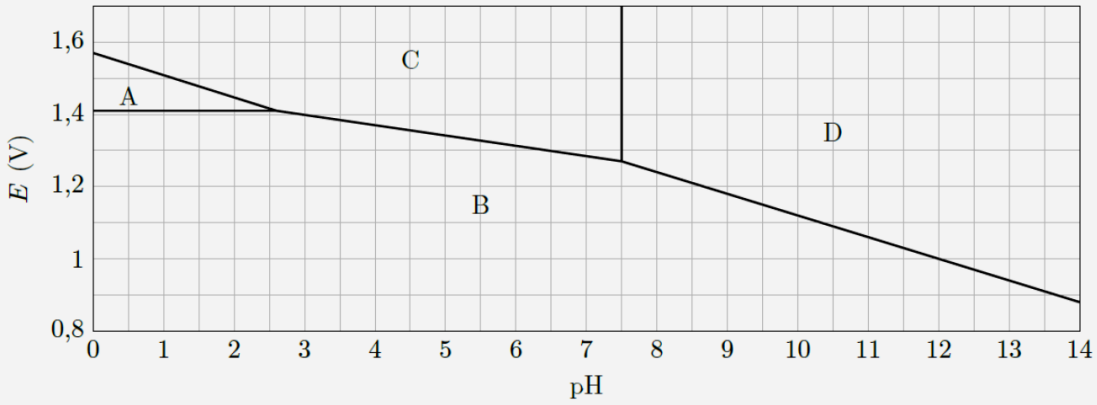

Figure 3 Diagramme E-pH de l'élément chlore – Les espèces envisagées sont : $Cl_{2\,(g)}$, $HClO_{(aq)}$, $ClO^-_{(aq)}$ et $Cl^-_{(aq)}$ – Tracé pour une concentration totale en élément chlore c_{tra} = 0,1 mol·L^{-1} avec équirépartition aux frontières

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

$Na^+_{(aq)}/Na_{(s)} = -2{,}71$ V $H^+_{(aq)}/H_{2\,(g)} = 0$ V $O_{2\,(g)}/H_2O_{(g)} = 1{,}23$ V $Cl_{2\,(g)}/Cl^-_{(aq)} = 1{,}36$ V

Constantes

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

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

PARTIE PHYSIQUE – CCP PC 2013

L'objectif de ce problème est d'étudier un exemple de réalisation de convertisseur tension fréquence. Il s'agit d'un circuit dont la tension de sortie est proportionnelle à la fréquence de la tension d'entrée.

Pour ce problème, les amplificateurs opérationnels sont **idéaux** et alimentés entre $+V_{cc}$ et $-V_{cc}$. Leurs tensions de saturation haute et basse seront respectivement $+V_{cc}$ et $-V_{cc}$.

B1- Réalisation d'un multivibrateur monostable à base d'amplificateurs opérationnels

B1.1- Comparateur simple seuil

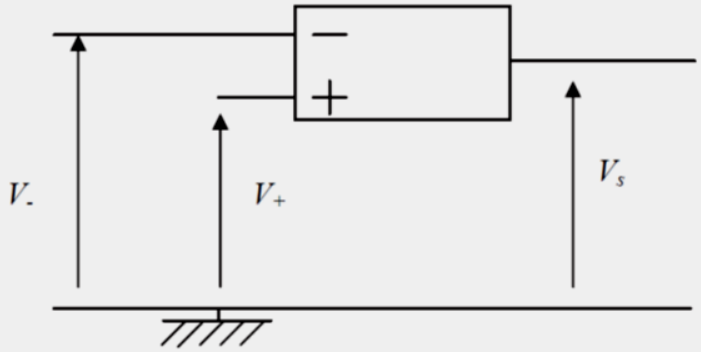

Figure 6 : comparateur simple seuil

B1.1.1- Expliquer le fonctionnement du montage de la figure 6.

B1.1.2- Tracer sa caractéristique V_s en fonction de $\varepsilon = V_+ - V_-$.

B1.2- Comparateur à deux seuils

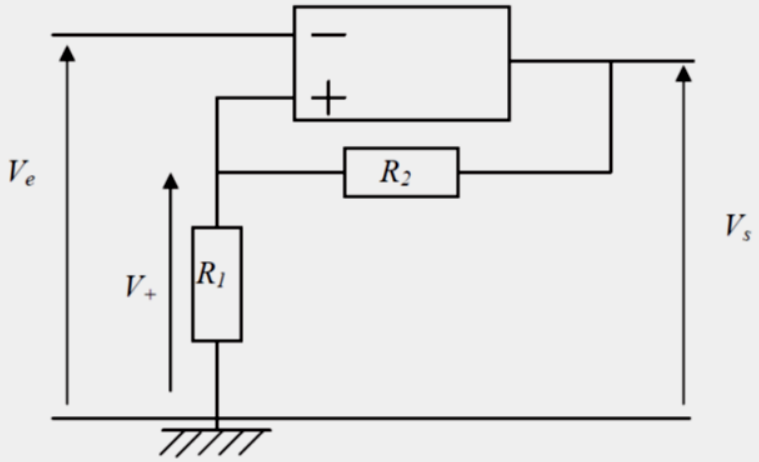

Figure 7 : comparateur à deux seuils

B1.2.1- Rappeler le fonctionnement du montage de la figure 7. Définir notamment les seuils bas V_b et haut V_h.

B1.2.2- Tracer la caractéristique V_s en fonction de V_e, en précisant la courbe parcourue selon que V_e croît ou décroît.

B1.3- Multivibrateur monostable à amplificateurs opérationnels (AOP)

Un multivibrateur monostable est un oscillateur dont la sortie possède deux niveaux, un niveau « haut » correspondant à un « 1 logique » et un niveau « bas » correspondant à un « 0 logique ». La particularité de ce circuit est qu'un niveau est stable alors que l'autre est instable. Ainsi, après application d'un signal de commande, la sortie du système passe de l'état stable à l'état instable pendant une durée τ puis revient à son état stable initial.

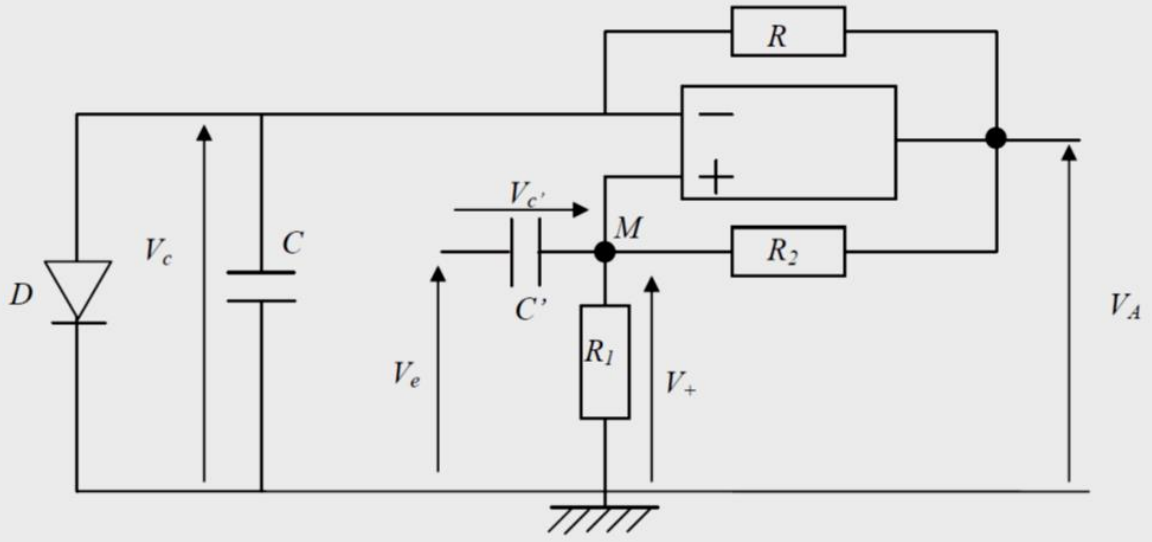

Figure 8 : multivibrateur monostable à AOP

La diode D est supposée parfaite, sa tension seuil est nulle.

B1.3.1- La tension de commande V_e est nulle depuis longtemps, la tension de sortie V_A est dans un état stable et vaut $V_A = + V_{cc}$. En vous appuyant sur un schéma équivalent du circuit de la figure 8, justifier l'état passant de la diode D.

B1.3.2- Quelles sont les valeurs des tensions aux bornes des condensateurs ?

B1.3.3- A $t = 0$ s, l'injection d'un échelon de tension de commande $V_e\ (t = 0^+) = E$ va permettre le changement d'état de la sortie ($V_A = - V_{cc}$) et le blocage de la diode D.

B1.3.3.1- Quelles sont les valeurs des tensions aux bornes des condensateurs immédiatement après l'injection de cet échelon de tension ?

B1.3.3.2- A quelle condition sur E, cet échelon de tension permettra le changement d'état de la sortie ?

B1.3.3.3- Montrer que la tension aux bornes du condensateur C, $V_c(t)$, est régie par une équation différentielle du premier ordre. Donner l'expression de la loi d'évolution, en fonction du temps et de la tension $V_c(t)$.

B1.3.3.4- Justifier alors l'état bloqué de la diode.

B1.3.3.5- Montrer, à partir de la loi des nœuds au point M, que la tension aux bornes du condensateur C', $V_{C'}(t)$, est régie par une équation différentielle du premier ordre. Donner l'expression de la loi d'évolution, en fonction du temps et de la tension $V_{C'}(t)$.

Remarque : on introduira la constante de temps $\tau' = \dfrac{C' \cdot R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2}$.

B1.3.3.6- En déduire la loi d'évolution, en fonction du temps, de la tension aux bornes de la résistance R_1 : $V_+(t)$.

B1.3.3.7- En étudiant les valeurs finales $V_{C\infty}$ et $V_{+\infty}$ des tensions $V_c(t)$ et $V_+(t)$, montrer que la tension de sortie V_A va rebasculer vers son état initial $V_A = +V_{cc}$.

B1.3.3.8- On considère que la constante de temps de charge du condensateur C' est très faible comparée à celle du condensateur C.

B1.3.3.8.a- Comparer alors les vitesses de charge de ces condensateurs.

B1.3.3.8.b- Montrer alors que l'expression simplifiée de la tension $\varepsilon(t)$ est :

$$\varepsilon(t) \approx V_{cc} \cdot \left(\frac{R_2}{R_1 + R_2} - e^{\frac{-t}{R \cdot C}} \right).$$

B1.3.3.8.c- En déduire l'instant t où la tension de sortie V_A rebascule vers son état initial.

B2- Circuit de mise en forme

B2.1- Donner l'expression de la tension V_B du montage de la figure 9, en fonction de V_A et des résistances R_3 et R_4. Que devient cette expression dans le cas où $R_4 = R_3$?

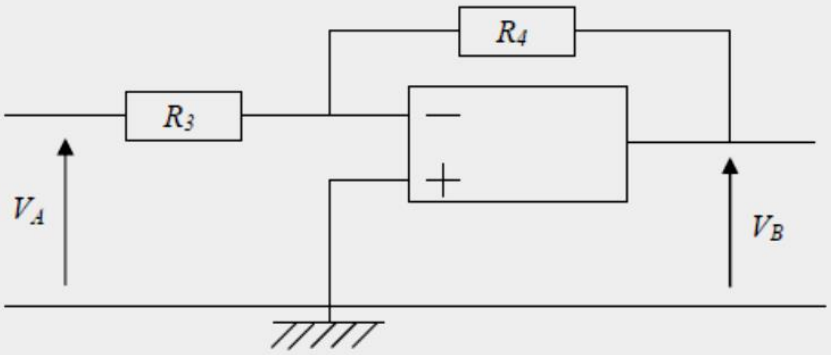

Figure 9 : circuit inverseur

B2.2- Dans le montage de la figure 10, la tension $V_A(t)$ est un signal rectangulaire compris entre $+V_{cc}$ et $-V_{cc}$, de période T, dont la durée de l'état bas est τ. La diode D' est supposée parfaite, sa tension seuil est nulle. Tracer, sur deux périodes, les chronogrammes des tension V_B et V_D.

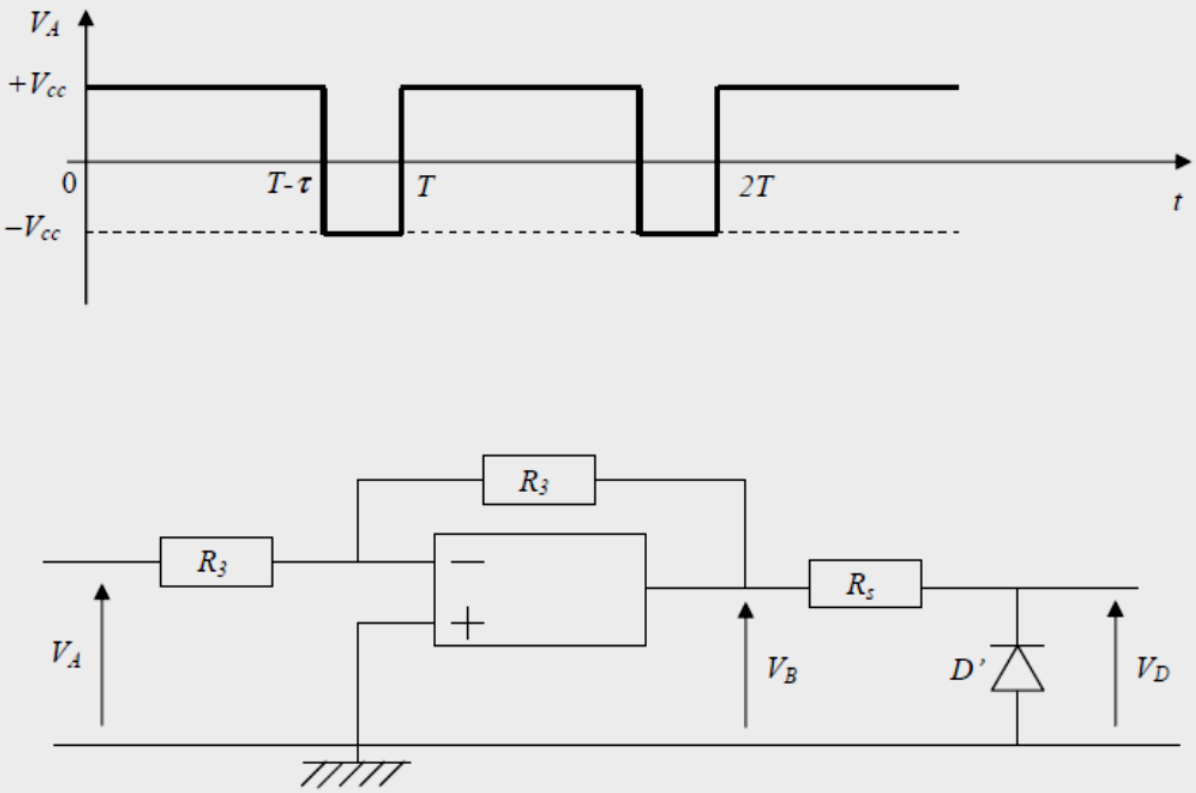

Figure 10 : circuit de mise en forme et chronogramme

B2.3- Calculer la valeur moyenne de la tension V_D en fonction de la fréquence $f = 1/T$.

B2.4- On désire obtenir, à partir de la tension V_D, une tension V_S proportionnelle à la fréquence $f = 1/T$, tel que : $V_S = k.f$. En faisant appel à la décomposition en série de Fourier de la tension V_D, définir le type de filtrage à utiliser. Préciser alors l'expression de k. Comment choisir la fréquence de coupure de ce filtre (figure 11) ?

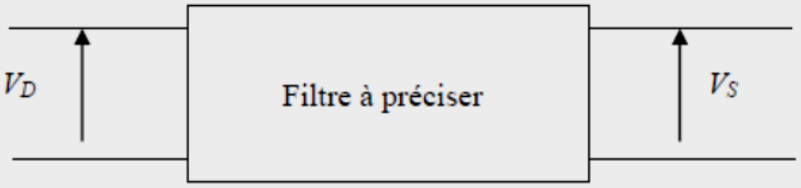

Figure 11 : utilisation d'un filtre à préciser

B.3 ETUDE DU FILTRE

Le filtre utilisé est représenté figure 12.

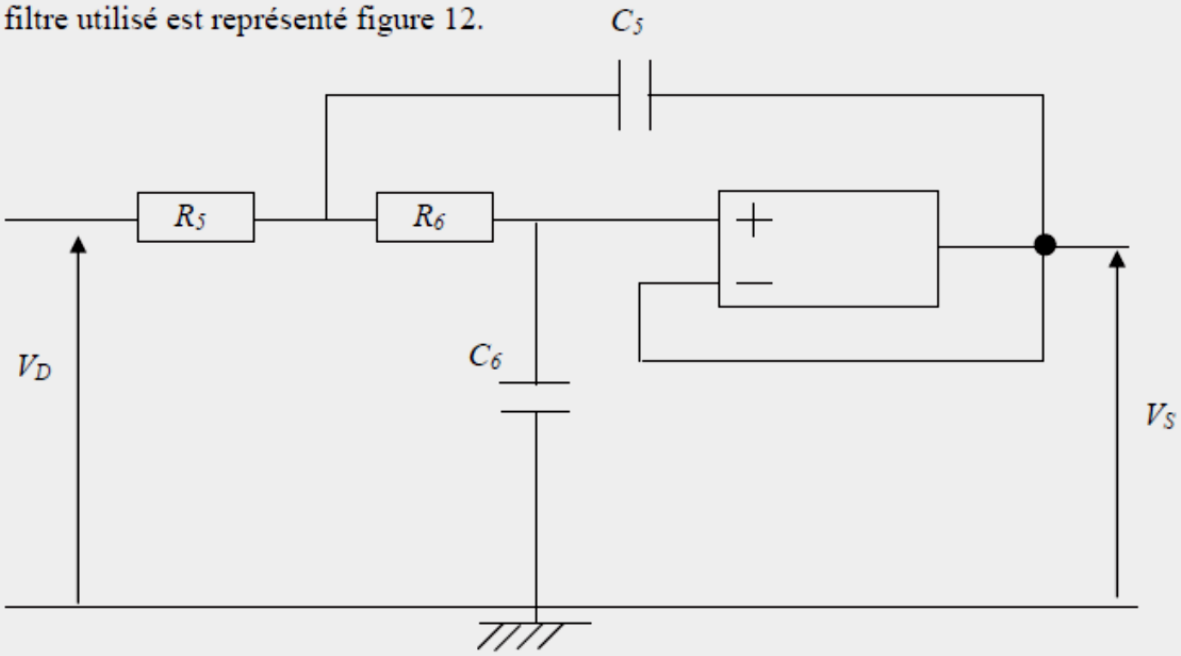

Figure 12 : filtre

B3.1- Mettre la fonction de transfert $\underline{H}(j\omega)=\dfrac{\underline{V_S}(j\omega)}{\underline{V_D}(j\omega)}$ sous la forme suivante :

$$\underline{H}(j\omega)=\frac{H_0}{\left(\dfrac{j\omega}{\omega_0}\right)^2+\dfrac{1}{Q}\cdot\left(\dfrac{j\omega}{\omega_0}\right)+1}.$$

B3.2- Préciser les expressions de H_0, ω_0 et Q en fonction de R_5, R_6, C_5, C_6.

B3.3- De quel filtre s'agit-il ? Justifier votre réponse.

B3.4- Déterminer Q tel que le module élevé au carré soit de la forme :

$$\left|\underline{H}(j\omega)\right|^2=\frac{1}{\left(\dfrac{\omega}{\omega_0}\right)^4+1}.$$

B3.5- Donner alors l'expression de la phase $\varphi(j\omega)$ de $\underline{H}(j\omega)$.

B3.6- Tracer le diagramme de Bode complet du filtre dans les conditions du B3.4.

B3.7- En déduire sa réponse à un signal d'entrée créneau, $v_e(t)$, dont le développement est donné ci-dessous, dans chacun des deux cas suivants :

- $f \ll f_0$
- $f \gg f_0$

$$v_e(t)=0{,}1+\frac{4}{\pi}\sum_{p=0}^{\infty}\frac{\sin[(2p+1)2\pi ft]}{(2p+1)}$$