

(1) Corrigé non rédigé

Le chlorure de sodium.

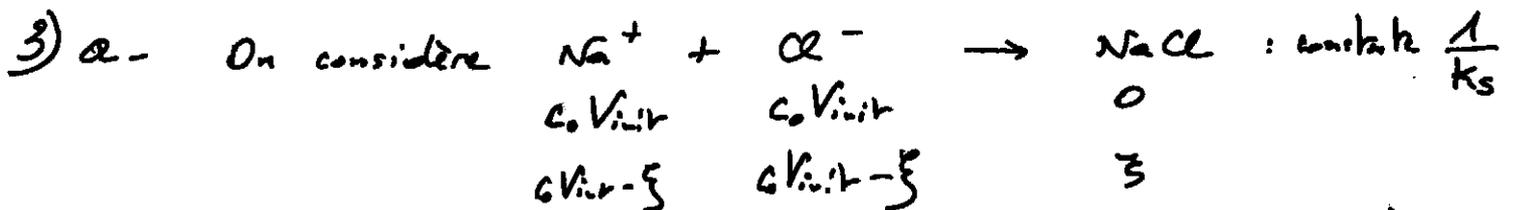
(1)

Partie A:

1) a - NaCl n'est pas seul responsable de la salinité de l'eau de mer...  
MgCl<sub>2</sub> et d'autres contribuent aussi.

b -  • si T ↑, évaporation favorisée  
Or soluté ⇒ T ↑ donc soluté ⇒ évap. favorisée.  
• le vent "évacue" la vapeur d'eau formée maintenant  
ainsi des pressions de vapeur saturante peu élevées au  
voisinage de la surface : l'évaporation se poursuit...

2)  $C_{mol} = \frac{C_{mass}}{M}$  ;  $M = 58,5 \text{ g.mol}^{-1}$  donc  $C_{mol} = 0,465 \text{ mol.L}^{-1}$



le précipité existe si  $(\xi > 0 \text{ et } [Na^+].[Cl^-] = K_s)$   
 de si  $(\xi > 0 \text{ et } (\frac{c_0 V_{init} - \xi}{V})^2 = K_s)$   
 de si  $(\xi > 0 \text{ et } V = \frac{c_0 V_{init} - \xi}{\sqrt{K_s}})$   
 de si  $V < \frac{c_0 V_{init}}{\sqrt{K_s}} \stackrel{\text{def}}{=} V_{init}$

Donc le pourcentage de diminution volumique cherché est :

$$1 - \frac{c_0}{\sqrt{K_s}} = 92,2\%$$

b -  $\xi = 0,8 \times c_0 \cdot V_{init}$  (précipitation à 80%)

est obtenu si  $V = \frac{c_0 V_{init} (1 - 0,8)}{\sqrt{K_s}} = \frac{0,2 c_0 V_{init}}{\sqrt{K_s}} = 0,2 V_{init}$

Le pourcentage de diminution volumique correspondant est :

$$98,5\%$$

• Intérêt de ne pas tout évaporer : avoir des grains de sel et pas un gros bloc...

C - Effet d'ions communs.

(2)

$$[Cl^-] = c_0 V_{init} - \xi + c'_0 V_{init} \quad \text{où } c'_0 \text{ est la concentration de } n_g Cl_2$$

Donc précipité de NaCl  $\Rightarrow$

$$\xi > 0 \text{ et } \frac{(c_0 V_{init} - \xi) \cdot (c_0 V_{init} - \xi + c'_0 V_{init})}{V^2} = K_s$$

$\Rightarrow$

$\Rightarrow$

$$V < \frac{V_{init}}{\sqrt{K_s}} \sqrt{c_0(c_0 + c'_0)} \stackrel{d}{=} V'_{limite}$$

$V'_{limite} > V_{limite}$  : pourcentage de diminution volumique plus faible dans ce cas...

Partie B:

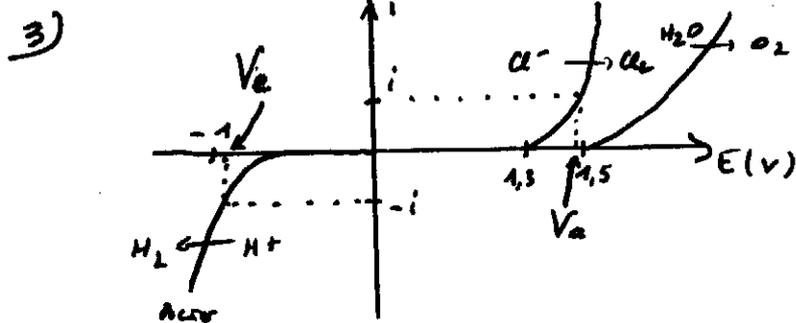
1) Anode: dégagement de  $Cl_2$  donc  $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$

Cathode: dégagement de  $H_2$  donc  $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$

Bilan:  $2Cl^- + 2H^+ \longrightarrow Cl_2 + H_2$

2)  $K^0 = 10^{\frac{2}{0.059} (E^0_{H^+/H_2} - E^0_{Cl_2/Cl^-})} = 5 \cdot 10^{-46}$

$K^0 \ll 1$ : réaction non spontanée. En revanche, l'apport d'énergie électrique permet, dans ce procédé d'électrolyse, de réaliser la réaction...



• tension minimale  $\approx 1,3 - (-0,7) = 2V$

• l'intensité  $i$  répond à la tension  $V_a - V_c$  (hors pertes chimiques...)

• Si tension trop forte alors oxydation de l'eau: dans ce contact, c'est une réaction parasite.

4) L'énoncé dit que le ruthénium est choisi pour sa capacité à réduire la surtension de l'oxydation de  $Cl^-$  sur le titane. Ainsi le potentiel de  $Cl_2/Cl^-$  devient (à en croire les affirmations de l'énoncé) inférieur à celui de  $H_2O/O_2$  et on obtient du dichlore plutôt que du dioxygène.

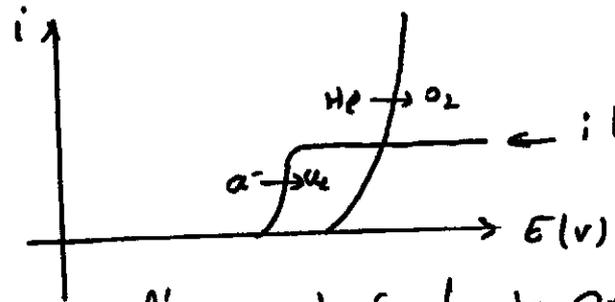
5)  $\frac{E_{nécessaire}}{E_{fournie}} = 0,75$  ; Or  $E_{nécessaire} = u \cdot i \cdot \Delta t$  ( $u = 3,5 V$ ).  
 $E_{fournie} = u \cdot \Delta q$  ( $\Delta q$ : charge ayant circulé)

De plus, si  $n$  désigne le nombre de mole de  $Cl_2$  formé, on a

$$\frac{\Delta q}{2F} = n \text{ et } pV = nRT$$

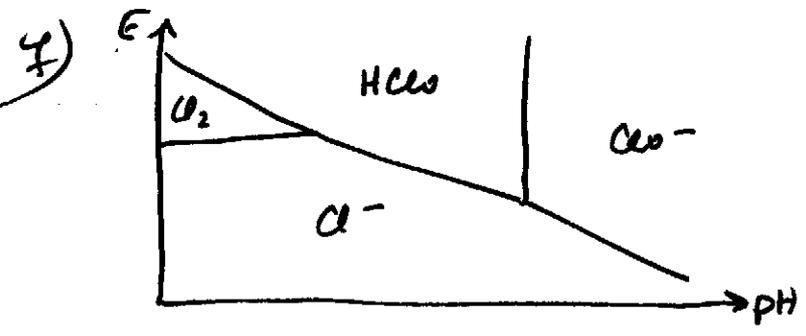
Donc  $E_{fournie} = \frac{1}{0,75} \times u \times \frac{2FpV}{RT} = 36 MJ$

6)  $[Cl^-] \downarrow$  :  $i$  limitée par le temps de diffusion de  $Cl^-$  de la solution.

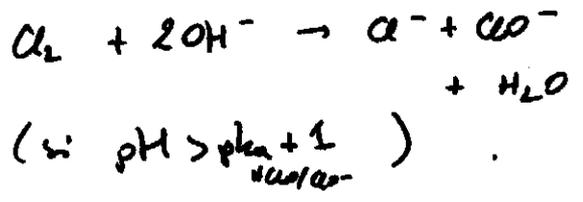


De plus,  $[Cl^-] \downarrow$  provoque un déplacement de la courbe vers les potentiels plus élevés ce qui accentue le phénomène...

si  $i > i_{lim}$ , l'eau est également oxydée :  $O_2$  à l'anode...



$Cl_2$  instable en milieu basique. Si  $Cl_2$  rencontre  $OH^-$ , il se dissout selon



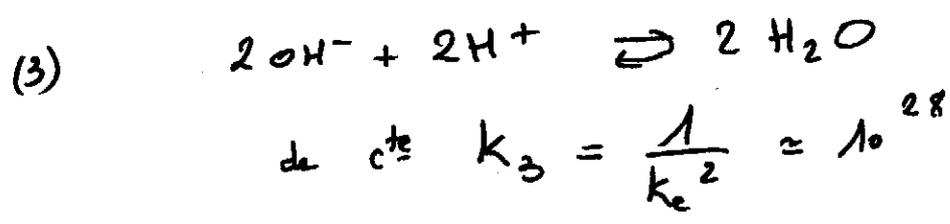
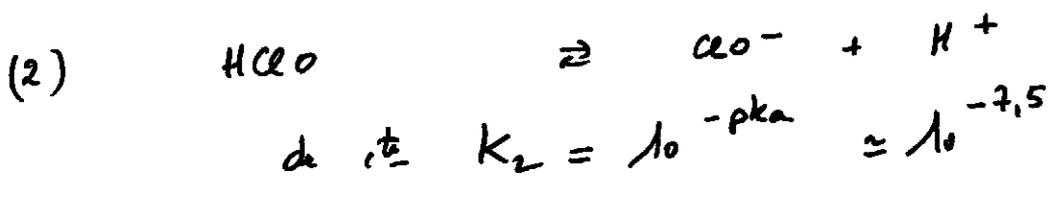
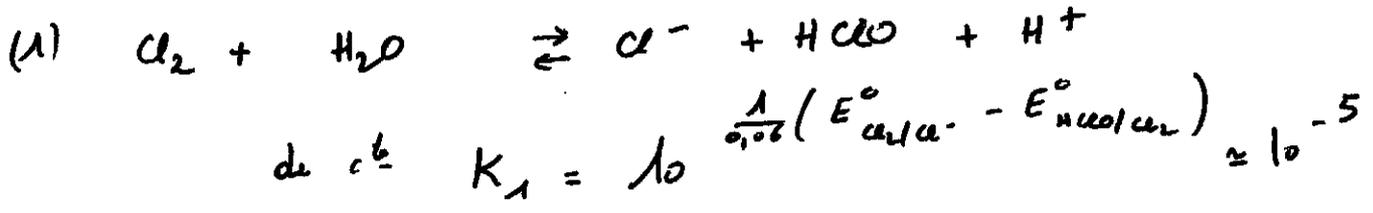
8)  $[HCO_3^-] = [CO_3^{2-}]$  à  $pH = 7,5$   
 $pH = pKa + \log \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$  donc  $pKa = 7,5$ .

9)  $2HCO_3^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2H_2O$  :  $E = E^\circ + 0,03 \log \frac{[HCO_3^-]^2}{P_{Cl_2}} - 0,06 pH$   
 Frontière :  $(HCO_3^-) = C_{tra}$  ;  $P_{Cl_2} = 1 \text{ bar}$  ;  $E = 1,6 V$  donc  $E^\circ = 1,66 V$ .

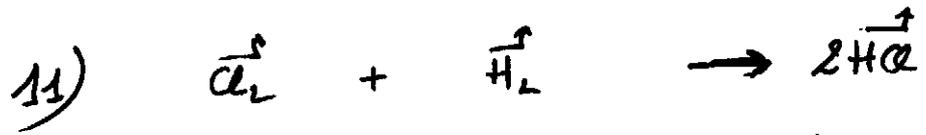
10) cf. question 7 :



• "Somme" de :



• Donc  $K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$  soit numériquement :  $K = 10^{+15,5} \approx 3 \cdot 10^{15}$   
 (réaction très favorisée).



EI: Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 1 bar T <sub>0</sub>	$\xrightarrow{Q = \Delta H = 0}$	EF: 2 HCl 1 bar T <sub>f</sub>	$\Delta H = \Delta_r H \cdot \Delta \xi + 2 \Delta \xi \cdot c_{\text{mol}}(\text{HCl}) \cdot (T_f - T_0)$ $\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$
---	----------------------------------	---	---

donc  $\Delta H = 0 \Leftrightarrow T_f = T_0 - \frac{\Delta_r H^\circ}{2 c_{\text{mol}}(\text{HCl})}$  ;  $\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{HCl})$

AN:  $T_f \approx 3470 \text{ K}$ .

Explosion seulement si cette réaction a une cinétique importante...

12)

5

a - isoler  $\text{OH}^-$  et  $\text{Cl}_2$  (dismutation)  
isoler  $\text{H}_2$  et  $\text{Cl}_2$  (explosion)

b - augmentation de la résistance interne de l'électrolyseur.

c - La perméabilité du diaphragme aux ions  $\text{Cl}^-$  entraîne  
la récupération d'une soude impure car contenant ces  
ions ...