

Concours Blanc de chimie

Correction

Durée : 4h. Aucun document autorisé. Calculatrice autorisée. Téléphone portable interdit.

Toutes les réponses doivent être justifiées. Les calculs doivent être menés avec rigueur. Lorsque l'énoncé propose des notations, il faut les utiliser. En absence de notation proposée par l'énoncé, l'étudiant pourra proposer sa propre notation et veillera à ce qu'elle soit suffisamment explicite ou la présentera explicitement. Chaque résultat numérique doit être présenté avec un nombre de chiffre significatif adapté. L'étudiant veillera également à respecter les règles du français, incluant grammaire, orthographe et conjugaison. Tous ces éléments seront pris en compte dans la notation.

Le sujet propose se compose de deux problèmes parfaitement indépendants issus de sujets de concours. Le 1er problème est une adaptation réalisée à partir du sujet CCINP PSI 2020 et Centrale PSI 2016. Le 2nd problème est issu de CCP PC Chimie 2017. Pour des raisons d'adaptations du sujet, les questions ne se suivent pas nécessairement. Vous veillerez donc à bien indiquer et respecter la numérotation des questions.

I Problème 1

Données du problème 1 :

— Extrait de tableau périodique :

Numéro atomique	1	6	7	8	11	12	17
Symbole	H	C	N	O	Na	Mg	Cl
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1,01	12,0	14,0	16,0	23,0	24,3	35,5

- Potentiels redox standards à $\text{pH} = 0$ et à 25°C :
 $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$;
- Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 95,5 \cdot 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

I.1 Classification périodique des éléments

- I.1 À quelle période et quelle colonne appartiennent les éléments $^{23}_{11}\text{Na}$ et $^{35}_{17}\text{Cl}$? Préciser la configuration électronique du chlore dans son état fondamental.

Les configurations électroniques respectives du sodium et du chlore sont $1s^2s^22p^63s^1$ et $1s^2s^22p^63s^22p^5$. Ils appartiennent donc tous deux à la 3e période (car $n_{\text{max}} = 3$). Le sodium est dans la 1ere colonne (ns^1) et le chlore dans la 17e colonne (np^5).

- I.2 À quelle famille ou groupe appartient le sodium ? Le chlore ? Citer deux autres éléments appartenant à la même famille que le chlore.

Le sodium appartient à la famille des alcalins et le chlore à celle des halogènes. Dans cette dernière, il y a également le fluor, le brome et l'iode.

I.2 Solubilité du chlorure de sodium en solution aqueuse et extraction depuis l'eau de mer

On récupère le sel par évaporation depuis l'eau de mer dans laquelle il est à une concentration de $27,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Afin d'étudier ce phénomène, on se propose de déterminer expérimentalement la solubilité du chlorure de sodium en solution aqueuse à température ambiante. Dans un bécher contenant 100 mL d'eau, on ajoute environ 60 g de chlorure de sodium. Bien qu'on agite suffisamment longtemps, il reste une partie du solide qui ne s'est pas dissout. On filtre et on récupère le filtrat qu'on dilue au millième. La mesure de la conductance de cette solution diluée donne $G = 780 \text{ } \mu\text{S}$. On a réalisé par ailleurs la courbe d'étalonnage $G = f(C)$ pour différentes solutions de chlorure de sodium (figure 17), avec C la concentration exprimée en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

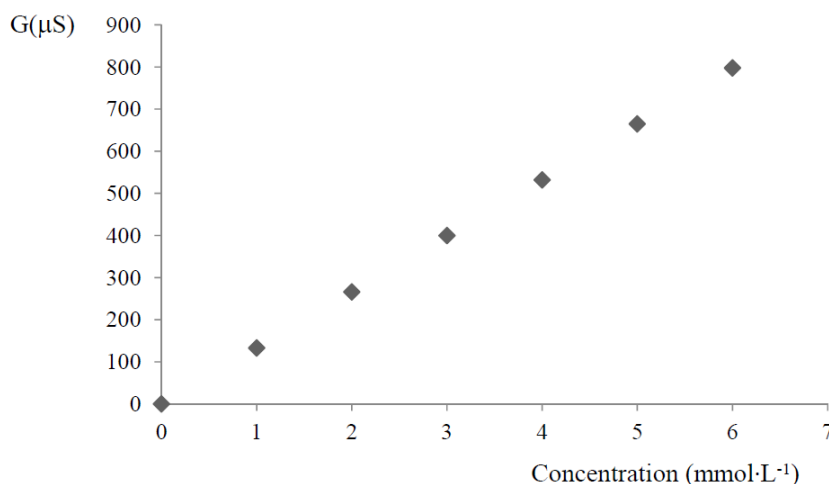


Figure 17 - Courbe d'étalonnage

I.3 De quoi dépend la conductivité électrique d'une solution ? Laquelle des deux cellules A ou B, photographiée (figure 18) est associée au conductimètre ? À quel type de mesure peut servir l'autre cellule ?

La conductivité électrique d'une solution dépend de la présence d'ion, par leur concentration et leur conductivité molaire ionique, ainsi que de la température. Il s'agit de la cellule A. L'autre est une électrode de verre, qui permet de mesurer le pH.

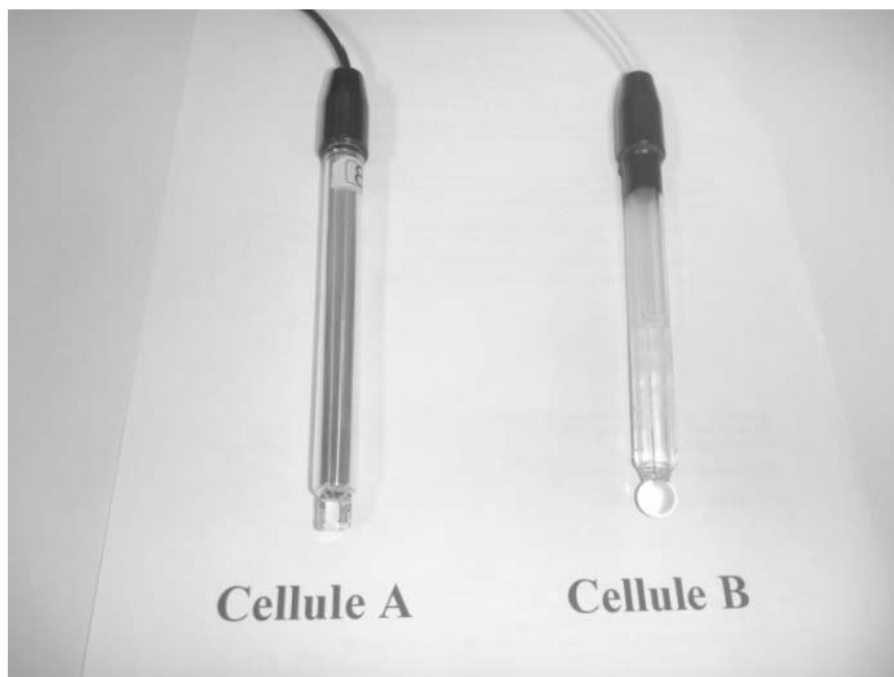


Figure 18 - Cellules

I.4 Déterminer la solubilité s du chlorure de sodium à température ambiante.

D'après la droite d'étalonnage, la concentration de la solution étudiée est de $6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ après dilution. La solution saturée contient donc une concentration de $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La solubilité vaut donc $s = 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à température ambiante.

I.5 Déterminer le pourcentage de diminution volumique pour obtenir l'apparition du premier cristal à partir d'eau de mer. 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.

Déterminons la concentration molaire du sel dans l'eau de mer :

$$[\text{Cl}^-]_i = [\text{Na}^+]_i = \frac{C_m}{M_{\text{NaCl}}} = \frac{27,2}{35,5 + 23,0} = 0,46 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Il y a le 1er cristal quand :

$$[\text{Cl}^-]_L = [\text{Na}^+]_L = s$$

Or lors de l'évaporation, la quantité d'ion ne varie pas. On a donc :

$$n_{\text{Cl}^-,i} = sV_{\text{limite}} = [\text{Cl}^-]_i V_{\text{initial}}$$

On a donc :

$$\%V = \frac{V_{\text{initial}} - V_{\text{limite}}}{V_{\text{initial}}} = \frac{\frac{n_{\text{Cl}^-,i}}{[\text{Cl}^-]_i} - \frac{n_{\text{Cl}^-,i}}{s}}{\frac{n_{\text{Cl}^-,i}}{[\text{Cl}^-]_i}} = 1 - \frac{[\text{Cl}^-]_i}{s} = 0,92$$

I.6 Déterminer le pourcentage de diminution volumique pour avoir précipitation à 80 %. Quel pourrait être l'intérêt de ne pas évaporer toute l'eau ?

S'il y a précipitation à 80%, alors il reste seulement 20% d'ion en solution. On a donc :

$$n_{\text{Cl}^-,f} = 0,2n_{\text{Cl}^-,i} = sV_{80}$$

Et donc :

$$\%V_{80} = \frac{V_{initial} - V_{80}}{V_{initial}} = \frac{\frac{n_{Cl^-,i}}{[Cl^-]_i} - \frac{n_{Cl^-,f}}{s}}{\frac{n_{Cl^-,i}}{[Cl^-]_i}} = 1 - \frac{0,2[Cl^-]_i}{s} = 0,98$$

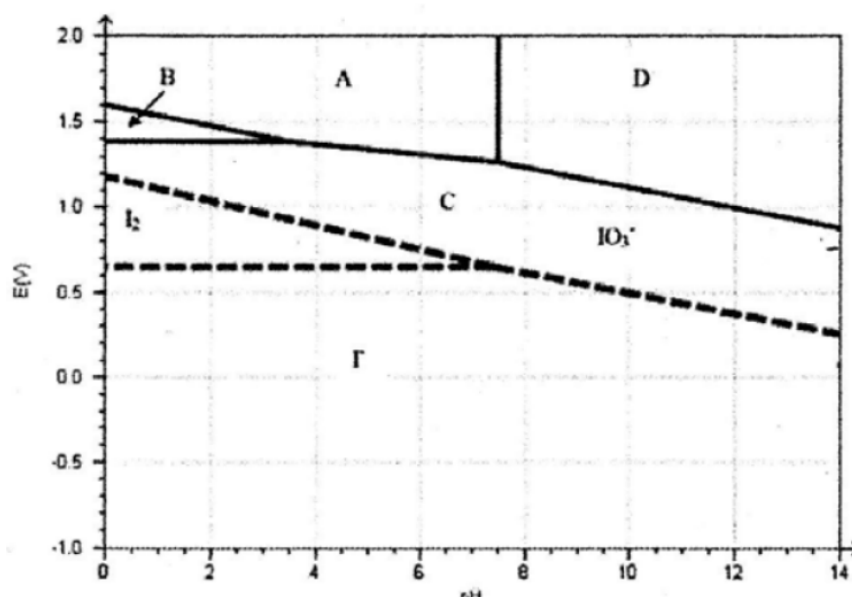
Ne pas évaporer toute l'eau permet de laisser en solution les impuretés et d'augmenter la qualité du sel récupéré.

- I.7 Sachant que l'eau de mer contient aussi en proportions non négligeables ($3,8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) du chlorure de magnésium MgCl_2 , comment sont modifiés qualitativement les pourcentages de diminution volumique ? Comment nomme-t-on un tel effet ?

Il s'agit d'un effet d'ion commun. La solubilité de NaCl diminue alors en raison de la présence d'ions Cl^- . Les pourcentages de diminution volumique sont alors diminués.

I.3 Diagramme potentiel-pH (E-pH) du chlore et de l'iode

Les espèces prises en compte dans les diagrammes E-pH du chlore et de l'iode (figure 19) sont respectivement HClO , Cl^- , ClO^- , $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ et $\text{I}_{2(\text{aq})}$, IO_3^- , I^- . Ces diagrammes sont construits pour une concentration totale en espèce dissoute de $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec équipartition aux frontières. Egalement par convention, les gaz sont à la pression standard.



Diagrammes E-pH superposés associés à l'iode et au chlore. Les traits pleins sont le diagramme du chlore, les traits en pointillés ceux de l'iode.

- I.8 Préciser le nombre d'oxydation du chlore dans chacune des espèces considérées. Associer à chacun des domaines (A, B, C, D) une espèce chimique du chlore.

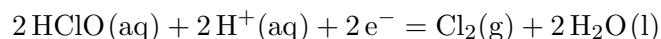
Les degrés d'oxydation du chlore dans HClO , Cl^- , ClO^- et Cl_2 sont respectivement $+I$, $-I$, $+I$ et 0 . On associe donc : A : HClO , C : Cl^- , D : ClO^- et B : Cl_2 .

- I.9 A partir de ce diagramme, retrouver la valeur du pK_a du couple HClO/ClO^- .

On sait que le pK_a est la valeur à la frontière du couple HClO/ClO^- , soit des domaines A et D. On lit donc $\text{pK}_a = 7,5$.

- I.10 Retrouver sur ce diagramme le potentiel standard du couple HClO/Cl_2 (g).

Il s'agit alors d'étudier la frontière A/B. La demi-équation est :



La relation de Nernst donne donc à la frontière :

$$E = E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) + \frac{e_o}{2} \log \left(\frac{[\text{HClO}][\text{H}^+]^2 P^\circ}{C_o^3 P_{\text{Cl}_2}} \right)$$

On a donc avec les conventions de frontière :

$$E = E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) - e_o \text{pH} + \frac{e_o}{2} \log \left(\frac{C_T}{C_o} \right)$$

On lit pour $\text{pH} = 0$: $E = 1,6 \text{ V}$. On a donc :

$$E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = E(\text{pH} = 0) - \frac{e_o}{2} \log \left(\frac{C_T}{C_o} \right) = 1,66 \text{ V}$$

I.4 Dosage d'une eau de Javel

Une eau de Javel est une solution basique supposée équimolaire de Cl^- et de ClO^- . On désire vérifier, à l'aide d'un dosage, la concentration C_o en ClO^- ou Cl^- d'un produit commercial.

Rappels

On rappelle que le diiode est soluble dans l'eau en présence d'une quantité suffisante d'iodure de potassium et prend alors une couleur jaune brunâtre. Il forme en présence d'empois d'amidon un complexe de couleur bleue. Attention le dichlore gazeux est un produit dangereux.

Protocole

Étape 1 : On dilue d'un facteur 100 le produit commercial. On prélève ensuite un volume V_{init} de solution diluée.

Étape 2 : On ajoute de l'iodure de potassium (K^+ , I^-) en excès.

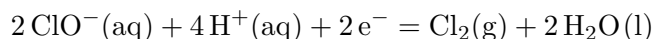
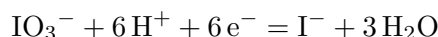
Étape 3 : On acidifie la solution en ajoutant quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée. La solution prend alors une couleur jaune brunâtre.

Étape 4 : On ajoute une faible quantité d'empois d'amidon pour que le dosage ne soit pas perturbé. La solution est alors de couleur bleue intense.

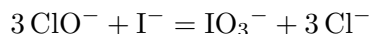
Étape 5 : On dose alors la solution par une solution de thiosulfate de sodium (2Na^+ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration connue C_1 . On note V_{eq} le volume de thiosulfate versé à l'équivalence, repéré par le changement de couleur.

I.11 Écrire l'équation bilan de la réaction chimique qui s'est produite lors de l'étape 2. Pourquoi faut-il mettre de l'iodure de potassium en excès ?

Il y a réaction entre les ions I^- et ClO^- . Comme on est en milieu basique, on obtient IO_3^- et Cl^- . On a donc les demi-équations :



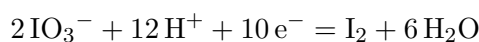
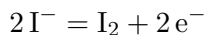
La réaction est donc :



Il faut mettre les ions iodures en excès car on veut que les ions hypochlorites soient limitants puisque ce sont eux que l'on titre indirectement.

I.12 Écrire l'équation bilan de la réaction chimique qui s'est produite lors de l'étape 3. Quel nom porte cette équation d'oxydo-réduction ?

Il s'agit d'une réaction de médiamutation puisque l'on passe en milieu acide. Du diiode est produit selon les demi-équations :



Et la réaction est donc :

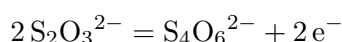


I.13 Pourquoi ne fallait-il pas acidifier la solution avant l'ajout de l'iodure de potassium ?

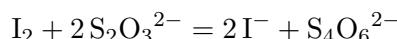
L'acidification avant l'ajout d'iodure de potassium aurait déclenché la médiamutation de l'élément chlore et donc l'obtention de Cl_2 , un gaz toxique. Ce n'est pas recommandé.

I.14 Écrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu avec le thiosulfate de sodium.

La demi-équation avec le thiosulfate est :



La réaction avec le diiode est donc :



I.15 Déterminer la concentration C_o en fonction de V_{init} , V_{eq} et C_1 .

La relation à l'équivalence permet d'écrire :

$$\frac{n_{\text{I}_2}}{1} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2}$$

De plus, la réaction de production de diiode permet d'écrire :

$$\frac{n_{\text{I}_2}}{3} = \frac{n_{\text{IO}_3^-}}{1}$$

Et la réaction entre les iodures et les hypochlorites donne :

$$\frac{n_{\text{ClO}^-}}{3} = \frac{n_{\text{IO}_3^-}}{1}$$

On en déduit :

$$n_{\text{ClO}^-} = 3n_{\text{IO}_3^-} = n_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2}$$

Et donc en prenant en compte la dilution :

$$C_o = 100 \frac{C_1 V_{eq}}{2V_{init}}$$

I.5 Production de dichlore et d'hydroxyde de sodium

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.

Ces trois procédés reposent sur le principe d'une électrolyse. Il s'agit alors de forcer une réaction d'oxydo-réduction dans le sens non spontané à l'aide d'un générateur de courant. Le schéma d'une cellule d'électrolyse industrielle du procédé à diaphragme est donné dans la figure ci-dessous.

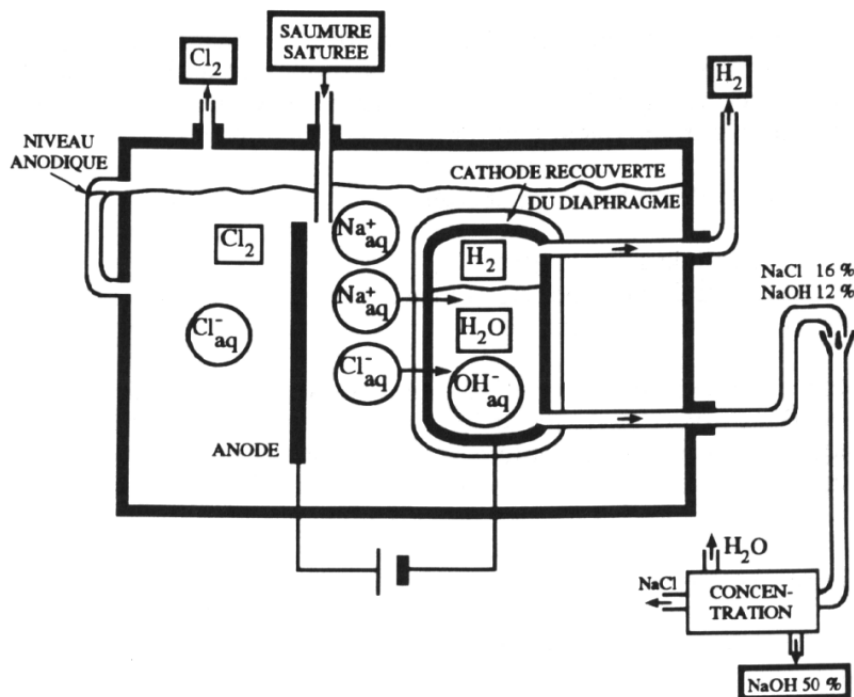


Schéma d'une cellule d'électrolyse à diaphragme - Extrait de « Chimie industrielle », p. 324, R. Perrin et J-P. Scharff, Dunod 2ème édition.

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 et l'électrolyte en contact est à un pH de 14 ;
- 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 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 .
- Les gaz produits à l'anode et à la cathode sont considérés pur sous la pression de 1 bar.

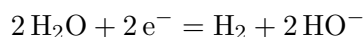
Lors de cette électrolyse, il faut que ni les ions hydroxydes OH^- , ni le dihydrogène H_2 ne soient en contact avec le dichlore Cl_2 . On appelle rendement faradique de l'électrolyse le rapport entre la charge utilisée pour faire la réaction chimique et la charge ayant réellement débité.

I.16 Donner les demi-équations électroniques se produisant sur chaque électrode, que l'on nommera, puis le bilan de l'électrolyse réalisée.

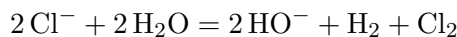
Il y a production de dichlore à l'anode :



Et il y a production de dihydrogène à la cathode, en milieu basique :



On a donc au bilan :



I.17 Déterminer la constante thermodynamique de la réaction réalisée et indiquer pourquoi l'électrolyse permet de faire cette réaction.

On a en milieu acide :

$$K_A^o = 10^{\frac{2}{e_o}(E^o(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^o(\text{H}^+/\text{H}_2))} = 4,6 \cdot 10^{-46}$$

On a donc en milieu basique :

$$K_B^o = K_A^o K_e^2 = 4,6 \cdot 10^{-74}$$

Cette réaction est clairement non spontanée, il faut la forcer.

I.18 Déterminer la tension minimale à appliquer pour réaliser l'électrolyse voulue.

Déterminons le potentiel des électrodes :

$$E_{\text{Cl}} = E^o(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{e_o}{2} \log \left(\frac{P_{\text{Cl}_2} C^{o2}}{P^o [\text{Cl}^-]^2} \right) = E^o(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{e_o}{2} \log \left(\frac{C_T^2}{C^{o2}} \right) = 1,3 \text{ V}$$

$$E_{\text{H}} = E^o(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{e_o}{2} \log \left(\frac{P^o [\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2} C^{o2}} \right) = E^o(\text{H}^+/\text{H}_2) - e_o pH = -0,84 \text{ V}$$

Il faut forcer le courant en sens inverser à celui spontané. La pile, qui correspond à la réaction spontanée, aurait la fem :

$$e = E_{\text{Cl}} - E_{\text{H}} = 2,14 \text{ V}$$

Pour inverser le sens du courant, il faut au moins une tension de 2,14 V.

I.19 Quel est le phénomène responsable de l'obtention du dichlore et non du dioxygène à l'anode ?

Comme $E^o(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) < E^o(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$, il devrait être plus simple d'obtenir du dioxygène que du dichlore à la cathode. il doit y avoir un blocage cinétique. Ce phénomène se nomme surpotentiel.

I.20 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.

Déterminons la quantité de dichlore produite :

$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{PV}{RT} = 40,4 \text{ mol}$$

Cela correspond à une charge qui a circulé :

$$Q = 2\mathcal{F} n_{\text{Cl}_2} = 7,79 \cdot 10^6 \text{ C}$$

Comme le rendement vaut $r = 0,75$, il faut une charge réelle :

$$Q_{\text{reelle}} = \frac{Q}{r} = 10,4 \cdot 10^6 \text{ C}$$

On a de plus :

$$E = P\Delta t = UI\Delta t = UQ_{\text{reelle}} = 22,2 \cdot 10^6 \text{ J}$$

I.21 Justifier l'affirmation selon laquelle il ne faut pas que les ions hydroxydes OH^- « rencontrent » le dichlore Cl_2 . On s'appuiera sur le diagramme E-pH précédemment étudié pour répondre. Comment se nomme un tel phénomène ?

Cela entraînerait la dismutation du dichlore et donc le rendement en serait diminué.

I.22 En observant le schéma de la figure 1, répondre aux questions suivantes :

a) Quel est le double rôle du diaphragme ?

Il permet de garder le compartiment de la cathode en milieu basique alors que l'anode est en milieu acide. Il joue de plus le rôle de pont salin.

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 ?

Il s'agit de la résistance interne du diaphragme qui entraîne une dissipation d'énergie par effet Joule.

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

On voit sur le schéma que des ions Cl^- peuvent passer à travers le diaphragme. Ainsi la soude ne sera pas pure mais contiendra également des ions chlorures.