

Le chlore

Ce problème traite de différents aspects de la chimie du chlore. Les parties sont largement indépendantes. Aucune réponse non justifiée ne sera prise en compte. Les données utiles pour la résolution du problème sont rassemblées sur le « document réponse ».

I Structure de la matière

1. À quoi correspond le numéro atomique Z d'un élément ? Donner la structure électronique de l'atome de chlore dans son état fondamental.
2. Donner une représentation de Lewis des entités suivantes : ClO_4^- , ClO_3^- , Cl_2 , en précisant dans chaque cas le nombre d'oxydation (degré d'oxydation) du chlore (dans les ions, Cl est l'atome central).
3. La plus grande source de chlore est constituée par le chlorure de sodium présent dans l'eau de mer. Quelle est la solubilité dans l'eau pure à 25°C du chlorure de sodium ?
4. Après évaporation de l'eau on obtient du chlorure de sodium solide. Dans la structure cristalline de ce solide, les ions chlorures Cl^- forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) alors que les ions sodium Na^+ occupent tous les sites octaédriques de ce réseau. Représenter la maille conventionnelle du réseau cristallin de NaCl. Quelle en est la multiplicité ? Définir puis préciser la coordinence de chaque ion.
5. Donner la valeur du paramètre de maille (côté du cube). Exprimer la masse volumique du chlorure de sodium solide en fonction du paramètre de maille. Faire l'application numérique.

II Préparation du dichlore : électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium

Le dichlore est produit par électrolyse d'une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium (la saumure). Celle-ci doit être traitée préalablement afin d'éliminer les ions sulfates, calcium, magnésium et autres ions métalliques gênants.

Il existe différents procédés :

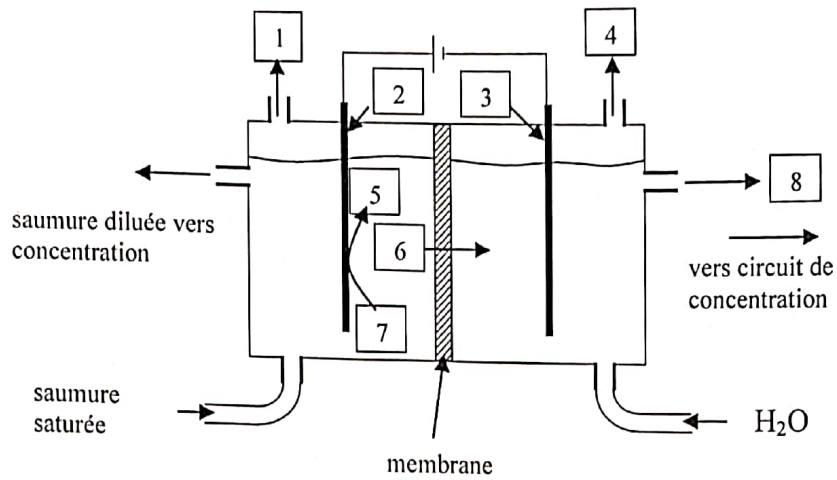
- cellules à diaphragmes, non étudiées dans ce problème,
- cellules à membranes,
- cellules à cathode de mercure.

A- Étude préliminaire

6. D'après les valeurs des potentiels standard, quelles demi-équations d'oxydoréduction sont possibles à l'anode ?
À la cathode ?
7. À quelle réaction globale d'oxydoréduction pourrait-on s'attendre principalement au cours de l'électrolyse en l'absence de surtension au niveau des électrodes ? Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

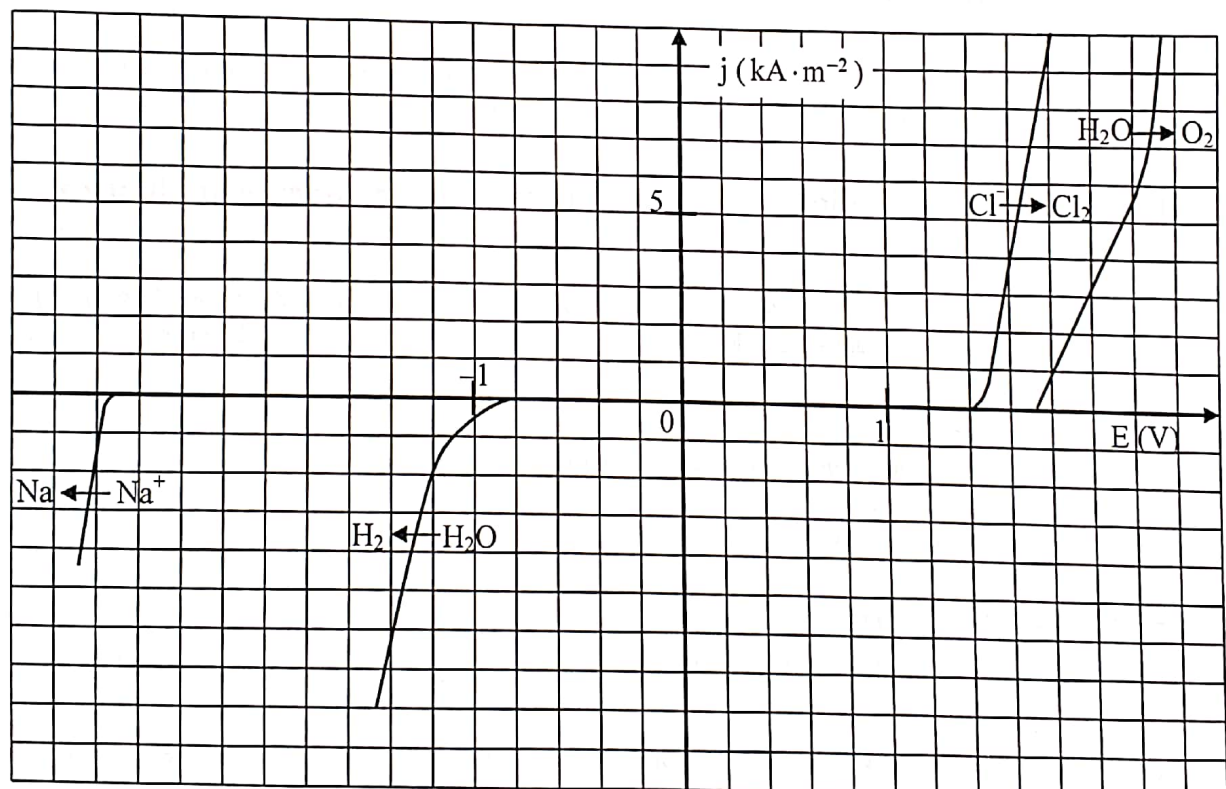
B- Procédé à cellules à membrane

Un schéma de principe d'une cellule à membrane, à compléter sur la feuille réponse, est représenté ci-après :



Les anodes sont de type DSA (Dimensionally Stable Anodes) en titane recouvert d'oxydes de titane et de ruthénium, les cathodes sont en nickel. La séparation entre les compartiments cathodiques et anodiques est constituée de membranes cationiques (perméables aux cations) très peu conductrices. Ces membranes sont des polymères perfluorosulfoniques (Nafion[®]) ou perfluorocarboxyliques (Flemion[®]).

On obtient les courbes densité de courant-potentiel suivantes :



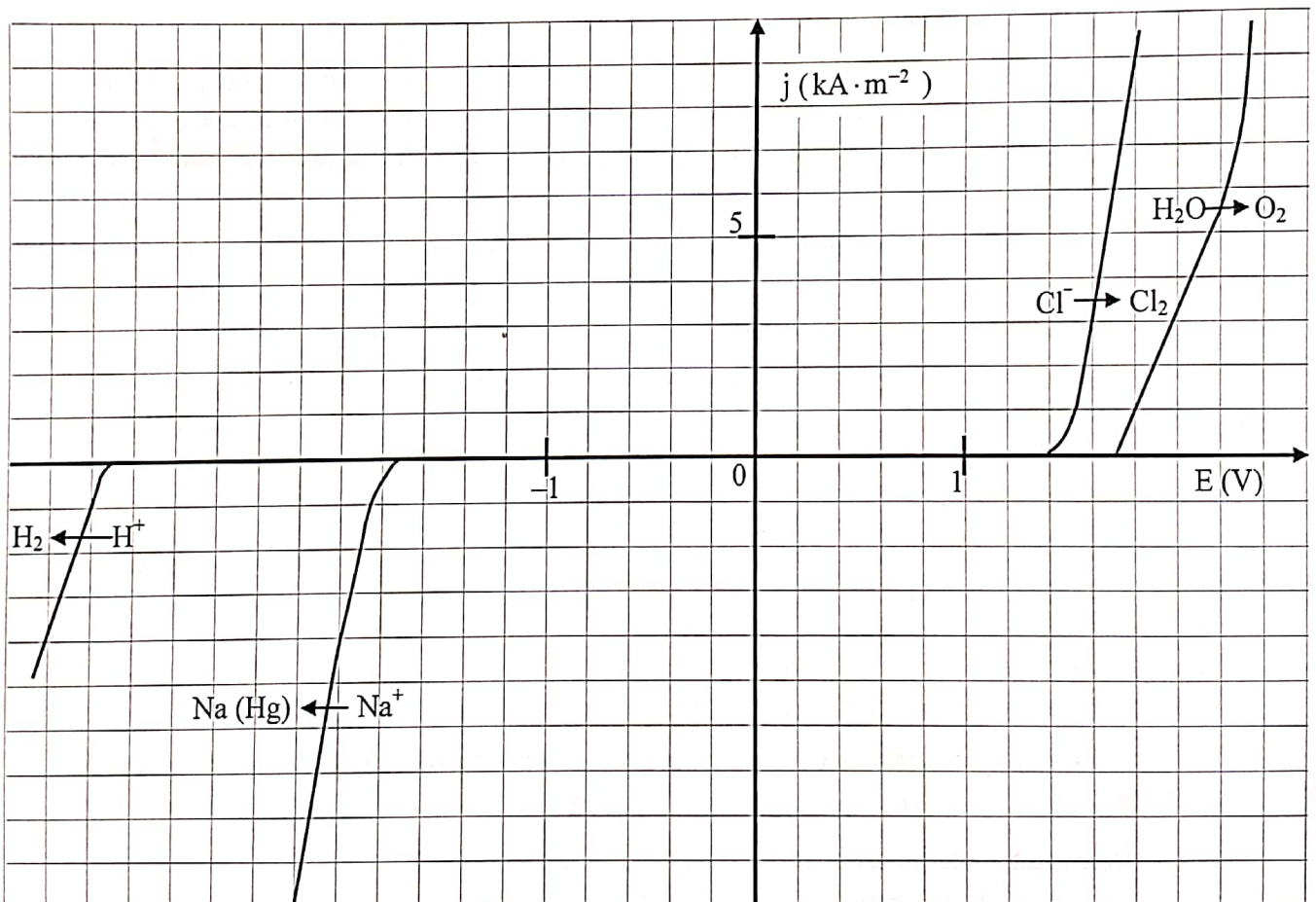
8. Quelle est la réaction qui a effectivement lieu dans ce procédé pour une valeur de densité de courant n'excédant pas les limites du tracé des courbes ?
9. À l'aide des courbes densité de courant-potentiel, donner un nom à chacune des cases numérotées de 1 à 8 du schéma de principe (remplir les cases vierges sur le document-réponse).
10. Pourquoi préfère-t-on utiliser la densité de courant plutôt que l'intensité pour tracer le diagramme ? La densité de courant utilisée dans ce procédé est égale à $4 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}$. Quelle est la valeur de la tension appliquée aux bornes de l'électrolyseur ?

Le dichlore produit sort des cellules à 90°C . Il est saturé en vapeur d'eau. Il est donc refroidi (condensation de la majeure partie de la vapeur d'eau) puis séché avec de l'acide sulfurique concentré dans des tours à garnissage. Le dichlore est transporté liquéfié, comprimé à 3,5 bar.

C- Procédé à cellules à cathodes de mercure

Chaque cellule fait 25 à 30 m^2 de surface sur 30 cm de hauteur. Elle contient environ 250 anodes DSA. Leur durée de vie est de 5 à 8 ans. La cathode est constituée d'un lit de mercure (3 à 4 tonnes/cellule) situé sur un plan incliné au fond de la cellule. Les anodes sont disposées parallèlement à la surface du mercure à une distance de l'ordre de 1 cm. La vitesse d'écoulement du mercure est d'environ 1 m/s et la consommation du mercure est de l'ordre de 10 g/t de dichlore. Une unité de production moyenne de 250000 t de dichlore par an nécessite l'utilisation d'une centaine de cellules.

Du fait de la présence de la cathode au mercure et des anodes DSA on obtient les courbes densité de courant-potentiel suivantes :



11. Quelle est la réaction globale qui a réellement lieu dans la cellule à électrolyse pour une valeur de densité de courant n'excédant pas les limites du tracé des courbes ?
12. Sachant que la tension appliquée est de 4 V, quelle est la densité du courant qui circule dans le circuit ? Quel est la valeur du rendement faradique η défini par $\eta = \frac{\text{quantité de Cl}_2 \text{ effectivement formée}}{\text{quantité qui aurait été formée sans réactions parasites}}$.
13. Pourquoi constate-t-on que le rendement décroît si la concentration en ions Cl^- diminue trop ?
14. L'amalgame Na(Hg) qui s'écoule par gravité (du fait du plan incliné) est envoyé dans un décomposeur (cylindre en acier, garni à l'intérieur de morceaux de graphite) où, par réaction avec de l'eau adoucie, on régénère le mercure et on obtient de la soude et du dihydrogène. Écrire l'équation-bilan de cette réaction.
Le mercure est recyclé ; la lessive de soude formée (NaOH de concentration égale à $740 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) est récupérée.
15. Comparer les avantages et les inconvénients des deux procédés étudiés dans cette partie.

III Une application du chlore en chimie des solutions : l'eau de Javel

16. Un diagramme potentiel-pH simplifié du chlore est représenté ci-après (diagramme 1). On s'intéresse ici aux espèces ClO^- , HClO , Cl_2 et Cl^- . Indiquer, pour chacun des domaines (A, B, C, D) présents dans le diagramme, l'espèce chimique correspondante. Quelle est la valeur du pK_a de l'acide HClO ?
17. Lors de la production de Cl_2 , il faut éviter que les ions hydroxydes OH^- soient en contact avec le dichlore Cl_2 . Pourquoi ? Comment cela est-il évité dans le procédé à membranes ? Et dans le procédé à cathodes de mercure ?
L'eau de Javel est une solution aqueuse basique d'hypochlorite de sodium $\text{Na}^+, \text{ClO}^-$ et de chlorure de sodium. Elle est préparée par réaction directe entre le dichlore et l'hydroxyde de sodium ($\text{Na}_{\text{aq}}^+, \text{OH}_{\text{aq}}^-$) produits par l'électrolyse du chlorure de sodium. Elle est commercialisée dans des berlingots à 9,6% de chlore actif, de densité volumique $1,15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (on définit le pourcentage de chlore actif par la masse de dichlore à utiliser pour produire 100 g de solution).
18. Écrire l'équation-bilan de la réaction de formation de l'eau de Javel (les couples redox de l'eau n'interviennent pas ici).
19. Calculer la concentration molaire volumique en ions hypochlorite dans la solution à 9,6% de chlore actif.
20. Que se passe-t-il si l'on mélange de l'eau de Javel avec un détergent acide ? Conclusion pratique.
21. L'eau de Javel est-elle stable d'un point de vue thermodynamique ? Justifier. Écrire l'équation bilan notée (1) de la décomposition des ions hypochlorite ClO^- .
En fait, en l'absence de catalyseur, cette décomposition est très lente.
22. Il existe une autre possibilité de décomposition de l'ion ClO^- produisant des ions chlorate ClO_3^- (ne possédant aucune propriété désinfectante). On a représenté ci-après (diagramme 2), en pointillés, un diagramme potentiel-pH partiel ne faisant intervenir que les couples redox associés à l'ion chlorate. Justifier la décomposition des ions ClO^- et écrire l'équation bilan notée (2) associée.
Bien que plus rapide que la réaction (1), la réaction (2) est aussi très lente.
23. Calculer les constantes des réactions (1) et (2) écrites avec des nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.

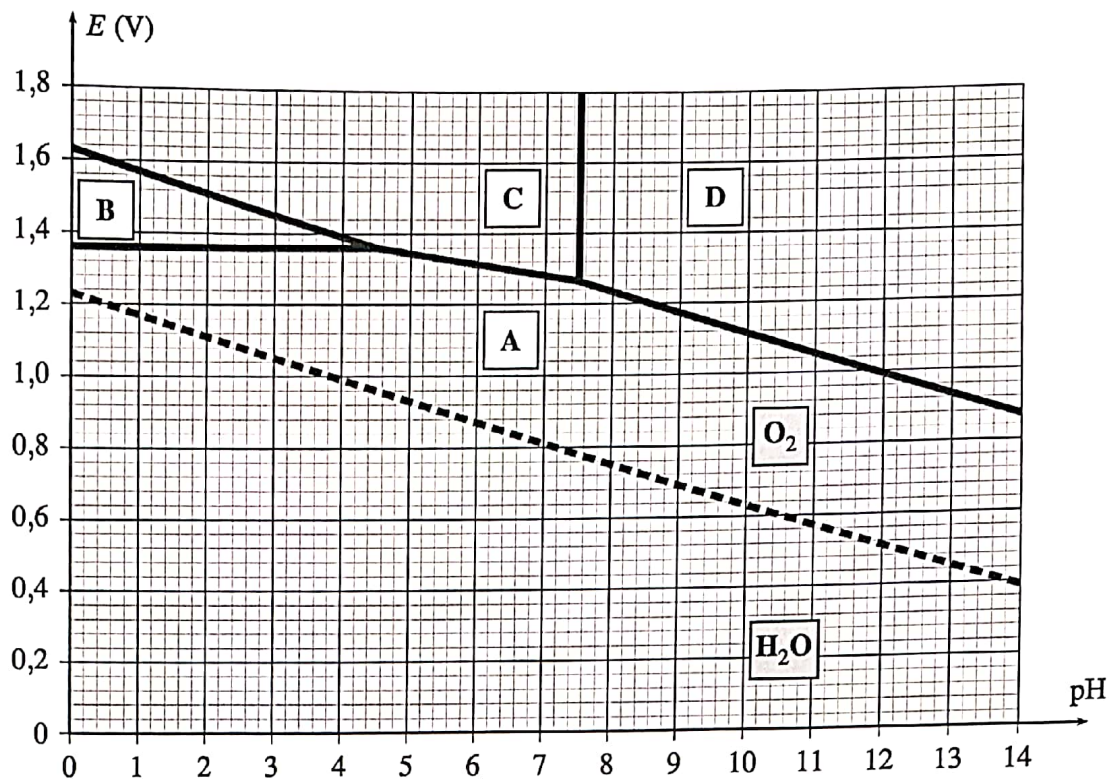


Diagramme 1 : Superposition des diagrammes potentiel-pH du chlore (simplifié) et de l'eau. La concentration des espèces dissoutes aux frontières est de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

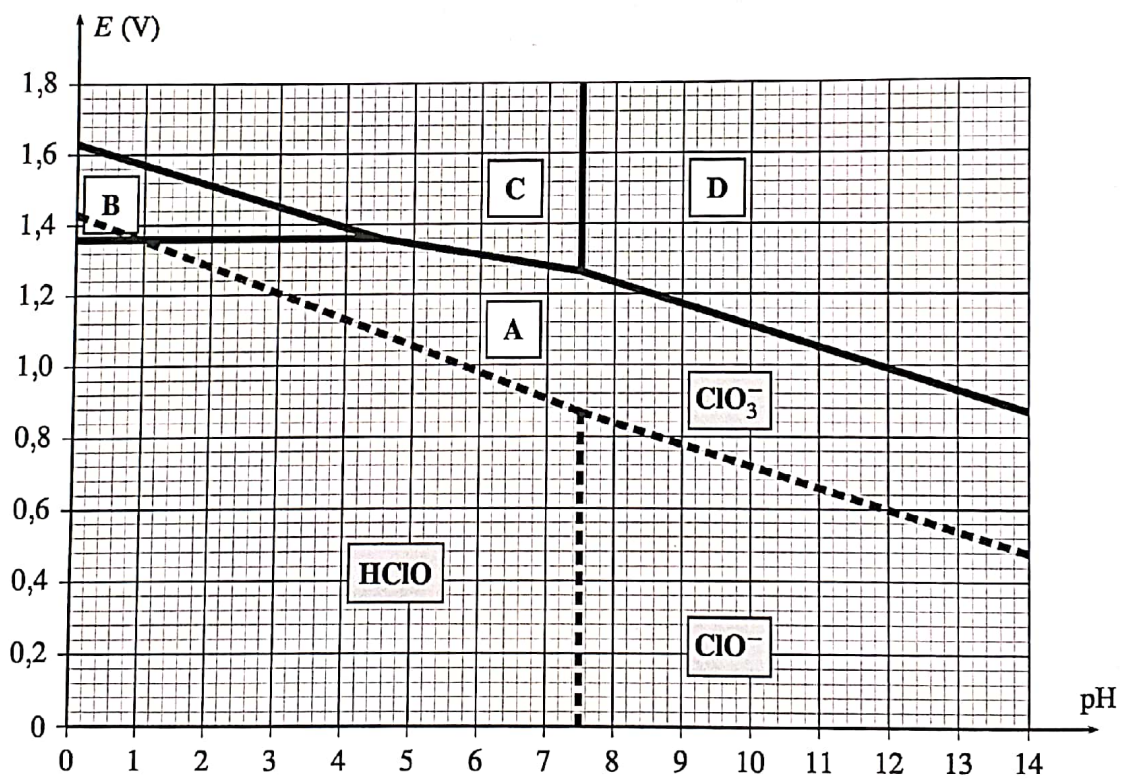
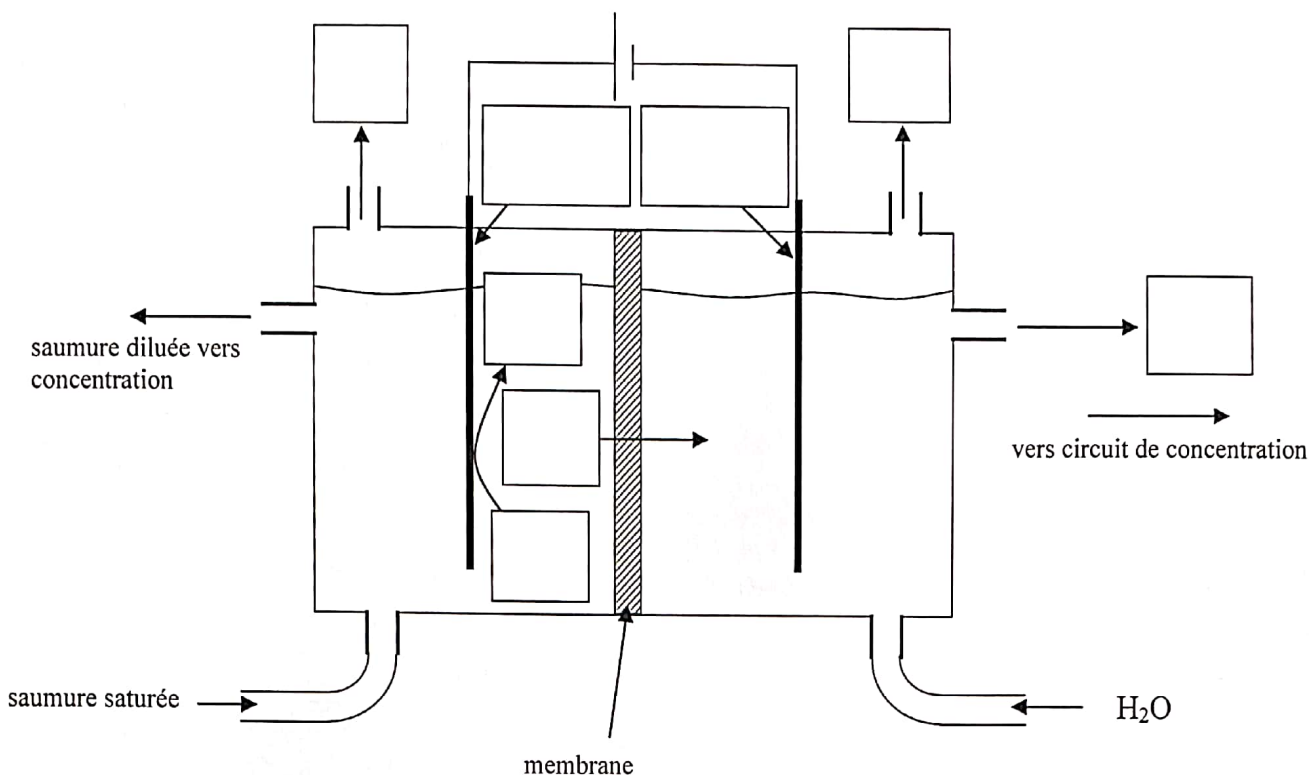


Diagramme 2 : Superposition des diagrammes potentiel-pH du chlore (simplifié) et des deux couples faisant intervenir les ions chlorate. La concentration des espèces dissoutes est de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Document réponse

Nom :



Données

Extrait du tableau périodique

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

Rayons ioniques

Na^+ : 102 pm

Cl^- : 181 pm

Produit de solubilité

Chlorure de sodium NaCl : $K_s(25^\circ\text{C}) = 36,0$

Potentiels standard (à 25°C et à $\text{pH} = 0$)

Couple	$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}_2 \text{ gaz} / \text{Cl}^-$	$\text{H}^+ / \text{H}_2 \text{ gaz}$	Na^+ / Na	$\text{HClO} / \text{Cl}_2 \text{ gaz}$	$\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$	$\text{ClO}_3^- / \text{ClO}^-$
E°	1,23 V	1,36 V	0 V	-2,71 V	1,63 V	1,74	1,32

Constantes

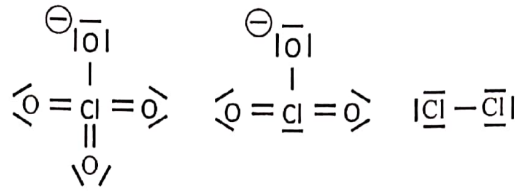
Constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Faraday $F = 96,5 \times 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

On prendra $\frac{RT}{F} \ln x \approx 0,06 \log_{10} x$ à 298 K

Le chlore (d'après CCP MP 2016 et Mines PSI 2003)

1. Z est le nombre de protons du noyau. La structure électronique de Cl est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 = [\text{Ne}] 3s^2 3p^5$.



2. Nombres d'oxydation pour Cl : VII, V et 0.

3. $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$. On se place à la limite d'apparition du précipité, $K_s = [\text{Na}^+][\text{Cl}^-] = s^2$ donc $s = \sqrt{K_s} = 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ c'est-à-dire environ $350 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (l'eau de mer contient environ $36 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de chlorure de sodium)

4. Chaque maille contient : aux sommets $8 \times 1/8$ et aux centres des faces $6 \times 1/2$ soit en tout 4 ions Cl^- . Il y a autant de Na^+ (1 au centre du cube, $12 \times 1/4$ aux milieux des arêtes. La multiplicité de la maille est 4. La coordinence (nombre de plus proches voisins) est 6 pour tous les ions (un octaèdre a 6 sommets).

5. Le long d'une arête, on part du centre d'un ion Cl^- , on traverse un ion Na^+ et on arrive au centre d'un ion Cl^- donc $a = 2 \times (r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-}) = 566 \text{ pm}$. $\rho = 4(M_{\text{Na}} + M_{\text{Cl}}) / N_A a^3 = 2140 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

- 6.-7. La solution contient les oxydants Na^+ ($-2,71 \text{ V}$ très médiocre), H^+ ou H_2O (0 V moyen) et les réducteurs H_2O ($1,23 \text{ V}$ médiocre à $p\text{H} = 0$ mais meilleur en milieu moins acide), Cl^- ($1,36 \text{ V}$ encore plus médiocre).

À l'anode, la réaction d'oxydation la plus favorable semble donc $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$ (ou bien $4 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$) mais $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$ pourrait faire une remontée spectaculaire à la faveur d'une surtension anodique bien placée.

La réaction de réduction à la cathode la plus favorisée thermodynamiquement est $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ (ou bien $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$). La cote de $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$ est au plus bas.

La réaction globale pourrait donc être $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2$ avec $N = 4$ électrons échangés donc de constante d'équilibre de l'ordre de $10^{\frac{4 \times 0,00 - 1,23}{0,06}} = 10^{-82}$ (en utilisant $\Delta_r G^\circ = -NFE^\circ = -RT \ln K^\circ$).

8. L'oxydation de l'eau à l'anode est victime d'une méchante surtension et se voit supplantée par celle de Cl^- . La réaction globale est donc finalement $2 \text{Cl}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2$ ou bien, si le milieu est peu acide, $2 \text{Cl}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$.

9. (2) (côté pôle + du générateur) est l'anode : on y voit arriver les ions Cl^- (7) qui se transforment en Cl_2 (aqueux en 5) qui va s'échapper sous forme de gaz (1). (3) est la cathode : l'eau y est réduite en H_2 (4) qui s'évade sous forme gazeuse. Les ions Na^+ (6) fuient un monde hostile pour eux de potentiel élevé en profitant d'un laisser passer délivré par les membranes cationiques. Ce faisant ils rendent service à la communauté en assurant le passage du courant dans la solution. Ils rejoignent à droite les ions OH^- tout frais issus de l'oxydation de l'eau pour s'en aller main dans la main (8) vers leur fier destin : former de la soude concentrée.

10. Avec la densité de courant en ordonnée, les courbes intensité-potentiel sont indépendantes de la taille des électrodes (avantage). Par contre, les raisonnements graphiques basés sur la comparaison des intensités (par exemple $I_{\text{anode}} + I_{\text{cathode}} = 0$) ne sont utilisables avec la densité de courant que si les aires des deux électrodes sont identiques (inconvenient). On supposera que c'est bien le cas pour la suite. On lit alors sur le graphique $E_{\text{anode}} = 1,6 \text{ V}$ et $E_{\text{cathode}} = -1,3 \text{ V}$ soit, si la chute de potentiel ohmique est négligeable dans l'électrolyte, une tension d'électrolyse de $2,9 \text{ V}$.

11. Cette fois-ci, la surtension cathodique pour la réduction de l'eau est énorme et ce sont les ions sodium qui passent à la casserole. $2 \text{Cl}^- + 2 \text{Na}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{Na}_{(\text{Hg})}$.

12. En cherchant des points pour lesquels $E_{\text{anode}} - E_{\text{cathode}} = 4 \text{ V}$ et $I_{\text{anode}} + I_{\text{cathode}} = 0$, on trouve des valeurs satisfaisantes : $E_{\text{anode}} = 1,8 \text{ V}$ $j_{\text{Cl}} = 9 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}$ $j_{\text{eau}} = 1 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}$ soit $j_{\text{total anode}} = 10 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}$
 $E_{\text{cathode}} = -2,2 \text{ V}$ $j_{\text{Na}} = -10 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2} = -j_{\text{anode}} \cdot j_{\text{Cl}}$ ne représente que 90% de $j_{\text{total anode}}$ donc $\eta = 90\%$.
13. Si la concentration en Cl^- diminue, $E_{\text{Nernst}} = 1,36 + 0,0 \log \frac{\sqrt{P_{\text{Cl}_2}}}{[\text{Cl}^-]}$ augmente. La courbe $j - E$ se décale vers la droite et peut, de plus présenter un palier de saturation (diffusion de Cl^-). À E_{anode} fixé, cela diminue j_{Cl} sans modifier j_{eau} . Cela diminue donc le rendement faradique.
14. Le bilan de la régénération est $2 \text{Na}_{(\text{Hg})} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Na}^+ + 2 \text{OH}^- + \text{H}_2$ et le bilan global (électrolyse + régénération) est $2 \text{Cl}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{OH}^- + \text{H}_2$ qui est le même que par l'autre procédé (voir 8).
15. Le second procédé ne nécessite pas l'emploi de membranes qui empêchaient le mélange de la saumure et de la solution basique obtenue du côté de la cathode. Par contre il nécessite l'utilisation de mercure (polluant) et une tension nettement plus forte. Mais, d'un autre côté, l'énoncé précise que les membranes sont très peu conductrices ; la tension nécessaire pour le premier procédé est peut-être fortement augmentée par la résistance interne de la cellule électrochimique.
- Remarque :** Avec les données de l'énoncé, on peut calculer $I_{\text{Cl}} = 30 \times 9 = 270 \text{ kA}$ soit ($I = NF\xi$) une production de $270\,000/96\,500 = 2,3 \text{ mol}$ d'atomes de chlore par seconde donc 83 g de chlore par seconde. Une telle cellule fonctionnant 24h/24 et 7 jours/7 (que font les syndicats !) produirait $2\,600$ tonnes de chlore par an. Cela correspond à l'énoncé : une centaine de cellules pour produire $250\,000$ tonnes soit $2\,500$ tonnes par cellule par an.
16. A = Cl^- (no le plus faible) B = Cl_2 (no intermédiaire) C = HClO (forme acide no le plus fort) D = ClO^- (forme acide). La séparation entre les forme acide et basique à $\text{pH} = 7,5$ indique que $\text{p}K_a(\text{HClO}) = 7,5$.
17. Le diagramme potentiel-pH montre que le dichlore (zone B) se dismute en milieu pas assez acide. Dans le procédé à membrane, la membrane interdit justement le passage des ions OH^- produits à la cathode par réduction de l'eau vers l'anode où Cl_2 est produit. Dans le procédé au mercure, la soude est produite dans un autre réacteur (le décomposeur).
18. En milieu basique, les produits de la dismutation sont les ions ClO^- (zone D) et Cl^- (zone A).
 $\text{Cl}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$
19. $9,6 \text{ g}$ de dichlore correspondent à $0,135 \text{ mol}$ de Cl_2 donc, d'après la question précédente, $0,135 \text{ mol}$ de ClO^- . D'après la masse volumique, 100 g de solution correspondent à un volume $100 / 1,15 \text{ cm}^3$. La concentration en ClO^- est donc $0,135 \text{ mol} \times \frac{1,15}{100} \text{ cm}^{-3} = 1,55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
20. En milieu acide, on doit (au contraire de la question 17) observer la médiamutation reformant le dichlore qui se dégage alors sous forme gazeuse. Dites adieu à vos poumons ! C'est le genre de plaisanterie qu'on n'a l'occasion de faire qu'une seule fois.
21. La présence équimolaire de Cl^- et ClO^- montre que le point représentant l'eau de Javel est sur la droite de séparation entre les zones A et D. Or cette droite est au-dessus de la courbe d'équation $E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$ qui délimite la zone d'inertie électrochimique de l'eau. L'eau de Javel doit donc oxyder l'eau : $2 \text{ClO}^- = 2 \text{Cl}^- + \text{O}_2$
de constante d'équilibre $K_1^\circ = 10^{4 \times \frac{1,74 - 1,23}{0,06}} = 10^{34}$.
22. Par rapport à Cl^- , les ions hypochlorite ne peuvent être prédominants que dans la zone D mais, par rapport à ClO_3^- , il ne peuvent l'être que en dessous de la courbe en pointillés. Cette incompatibilité de zones montre que ClO^- devrait se dismuter : $3 \text{ClO}^- = 2 \text{Cl}^- + \text{ClO}_3^-$ de constante d'équilibre $K_2^\circ = 10^{4 \times \frac{1,74 - 1,32}{0,06}} = 10^{28}$.