

Centrale Physique et Chimie PSI 2010 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Sandrine Brice-Profeta (Professeur agrégé en école d'ingénieur) et Olivier Frantz (Professeur agrégé) ; il a été relu par Tiphaine Weber (Enseignant-chercheur), Pierre-Marie Billangeon (ESPCI), Mickaël Profeta (Professeur en CPGE) et Jean-Julien Fleck (Professeur en CPGE).

Ce sujet débute par un problème de chimie, relativement long, qui doit occuper au moins deux heures. Certaines parties sont des exercices classiques, reposant sur des démonstrations de cours dont certaines sont assez ardues.

- Une première sous-partie décrit la production industrielle de dichlore par électrolyse de bains salins. On recherche les espèces réductibles à la cathode et oxydables à l'anode. Le problème de l'électrolyse est également abordé sous son aspect cinétique, puisqu'on demande de tracer l'allure des courbes densité de courant-potentiel des couples selon le matériau constitutif de la cathode. Les problèmes tendant de plus en plus à traiter l'intégralité d'un procédé industriel, le recyclage de la cathode est également étudié.
- La sous-partie suivante amène à comprendre puis décrire le phénomène d'osmose inverse. C'est le passage le plus complexe du sujet. Il débute par des questions très générales sur la relation entre état d'équilibre d'un système, enthalpie du système et potentiel chimique de ses constituants. On est ensuite amené à démontrer de manière assez autonome l'expression de la pression osmotique, puis à expliquer comment mettre en œuvre l'osmose inverse.
- La partie II traite de la corrosion par voie sèche de différents métaux en présence de dichlore. Après une étude des produits de corrosion du cuivre à l'aide de diagrammes d'Ellingham, le sujet aborde la production de dichlore à partir d'un oxyde.
- La partie III étudie la stéréochimie puis l'aspect cinétique de l'addition en anti de dibrome sur un alcène. Cette partie est plus simple et doit absolument être réalisée le jour du concours.

Le deuxième problème constitue la partie physique de ce sujet. Il propose de modéliser le chauffage par induction.

- Dans la partie IV, on exprime le champ magnétique créé par une spire le long de son axe, puis à proximité de l'axe.
- La partie V est la plus longue. Elle a pour but de calculer la puissance dissipée dans une plaque chauffée par induction. Pour cela, après quelques rappels de base d'électromagnétisme, on exprime les courants de Foucault induits dans la plaque puis les pertes Joule et les pertes par hystérésis.
- Enfin, dans la partie VI, on aborde brièvement la diffusion de la chaleur dans la plaque pour évaluer l'ordre de grandeur du temps de chauffage. Cette partie est indépendante des deux autres.

Les parties IV et VI sont assez classiques et doivent être traitées rapidement. La partie V mérite qu'on s'y attarde pour mener les calculs sans erreur. Elle constitue une bonne révision sur l'induction électromagnétique. De nombreuses questions qualitatives se sont glissées dans le sujet.

INDICATIONS

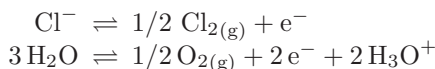
- I.A.3.b Penser à reporter toutes les courbes j - E étudiées pour les couples de l'eau en tenant compte des surtensions sur l'acier et le mercure. Faire de même pour le couple du sodium. Chercher ensuite s'il y a possibilité d'une réaction d'oxydoréduction spontanée pour un fonctionnement de type pile. Identifier la réaction se produisant sur l'acier et celle se produisant sur le mercure. L'acier et le mercure sont métalliques et assurent la conduction électronique.
- I.B.1.a Le potentiel chimique est en fait l'enthalpie libre molaire partielle d'un constituant dans une phase. Existe-t-il une relation entre une grandeur d'état d'un système et les grandeurs molaires partielles correspondantes des constituants du système ?
- I.B.1.c Si les valeurs du potentiel chimique d'un constituant présent dans la phase (1) et dans la phase (2) sont différentes, le constituant diffuse de la phase où son potentiel chimique est le plus élevé vers la phase où son potentiel chimique est plus faible.
- I.B.2.b Se référer au phénomène d'osmose, entraînant le passage à travers une membrane semi-perméable d'un solvant vers une solution concentrée en soluté.
- I.B.2.c Pour arriver à exprimer la pression osmotique, développer l'égalité du potentiel chimique de A dans les deux compartiments. L'équation donnant Π sous la forme suggérée par l'énoncé en découle en remarquant que
- $$C_B = \frac{n_B}{V} = \frac{n_B}{n_A V_{mA}} \simeq \frac{x_B}{V_{mA}}$$
- I.B.2.d Le sel NaCl se dissout en donnant deux solutés.
- II.A.2.b Il faut attribuer les domaines d'existence du métal et du chlorure par analogie avec les diagrammes d'Ellingham dédiés aux oxydes.
- III.A.2 Lors d'une addition anti sur un alcène symétrique, il est possible d'obtenir un composé méso.
- III.B.1 Il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à l'alcène ce qui permet d'évaluer une constante cinétique qui est en fait une constante cinétique apparente. L'énoncé n'est pas clair sur ce point.
- III.B.2 Utiliser les temps de demi-réaction pour évaluer le rapport des constantes apparentes obtenues dans les deux expériences.
- IV.B.1 Découper la spire en tronçons élémentaires pour pouvoir se servir de la loi de Biot et Savart.
- IV.C.1 Le champ magnétique est à flux conservatif. Ainsi, son flux au travers d'une surface fermée est nul. Décomposer le flux à travers le cylindre en trois flux à travers chacune de ses faces.
- V.B.1 Comparer les deux termes du membre de gauche de l'équation de Maxwell-Ampère en utilisant la notation complexe et la loi d'Ohm.
- V.B.2 Exprimer $\vec{\text{rot}}(\vec{\text{rot}} \vec{j})$ en utilisant les équations de Maxwell.
- V.B.4 Calculer le laplacien en remplaçant le courant par l'expression proposée.
- V.C.1 La puissance volumique dissipée s'écrit $p_v = \vec{j} \cdot \vec{E}$.
- V.C.2 Intégrer la puissance volumique sur tout le volume de la plaque.
- VI.A Évaluer la chaleur Q à apporter à la plaque pour augmenter sa température de T_0 à T_1 puis utiliser la définition de la puissance $Q/\tau = P$.

DE L'EAU DE MER AUX HALOGÈNES

I. QUELQUES UTILISATIONS INDUSTRIELLES DE L'EAU DE MER

I.A Production industrielle du dichlore

I.A.1.a L'anode est siège d'une ou plusieurs réactions d'oxydation. Compte tenu de la composition de la solution, deux réactions d'oxydation sont possibles : l'oxydation des ions chlorure en dichlore gazeux et l'oxydation de l'eau en dioxygène,



Pour le couple $\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-$, le potentiel d'équilibre est calculé à l'aide de la formule de Nernst :

$$E(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-) = E^\circ(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{(\text{P}_{\text{Cl}_2}/\text{P}^\circ)^{1/2}}{[\text{Cl}^-]/\text{C}^\circ} \right)$$

$\text{P}^\circ = 1 \text{ bar}$ est la pression standard et $\text{C}^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ est la concentration standard. L'énoncé précisant que $\text{P}_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ bar}$ et $[\text{Cl}^-] = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$, on a

$$E(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-) = E^\circ(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-) + 0,06 \log \left(\frac{1}{0,6} \right)$$

Application numérique :

$$E(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-) = 1,37 \text{ V}$$

Pour le couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$,

$$\begin{aligned} E(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) &= E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{(\text{P}_{\text{O}_2}/\text{P}^\circ)^{1/2} ([\text{H}_3\text{O}^+]/\text{C}^\circ)^2}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^3} \right) \\ &= E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) - 0,06 \text{ pH} + 0,015 \log(\text{P}_{\text{O}_2}/\text{P}^\circ) \end{aligned}$$

En effet, l'activité de l'eau, solvant quasi-pur, vaut $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$. De plus, $\text{P}_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$ et $\text{pH} = 4$. L'application numérique donne

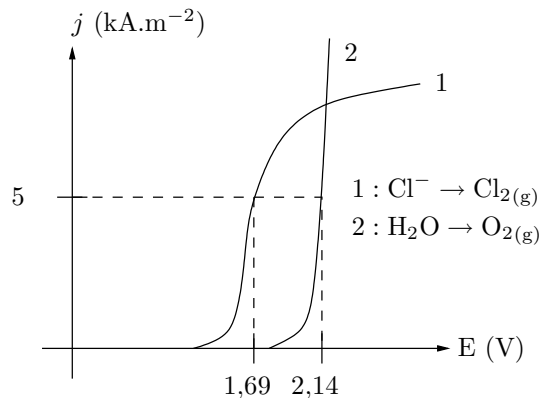
$$E(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,06 \times 4 = 0,99 \text{ V}$$

Dans un souci d'allègement des notations, P° et C° ne figureront pas explicitement dans les équations du reste de cette partie.

I.A.1.b Prenons en compte la surtension à l'oxydation pour une densité de courant d'électrolyse de $j = 5 \text{ kA.m}^{-2}$ afin de calculer le potentiel des couples $\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-$ et $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$ à cette électrode en condition de production :

$$\begin{aligned} E'(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-) &= E(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-) + \eta_{\text{A}} = 1,69 \text{ V} \\ E'(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) &= E(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) + \eta'_{\text{A}} = 2,14 \text{ V} \end{aligned}$$

Les branches j - E anodiques ont l'allure représentée ci-dessous.

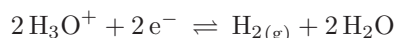
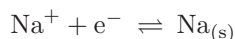


Lorsque l'électrolyseur est parcouru par un courant, le potentiel à l'anode n'est plus le potentiel d'équilibre donné par la relation de Nernst. Pour tracer les courbes j - E , il est nécessaire de connaître, pour chaque couple, la surtension anodique pour une densité de courant donnée. Ces points de fonctionnement sont représentés en pointillé sur le schéma. À ce sujet, le rapport du jury signale que « les surtensions étaient données pour une densité de courant bien précise. Le graphe des courbes intensité-potential devait indiquer cette valeur. »

Par ailleurs, la courbe d'oxydation des ions chlorure tend vers un palier de densité de courant pour de fortes tensions anodiques. Ce palier existe lorsqu'il y a une limitation de l'apport des ions chlorure à la surface de l'électrode du fait de la diffusion de ceux-ci dans la couche limite. Il s'agit d'un palier de diffusion. Ce palier n'existe pas pour l'eau, qui est le solvant.

Lors du fonctionnement en électrolyse, c'est l'ion Cl^- qui est l'espèce préférentiellement oxydée, puisqu'on obtient une densité de courant anodique de 5 kA.m^{-2} pour un potentiel plus faible que celui nécessaire pour obtenir la même densité de courant par oxydation de l'eau. À $1,69 \text{ V}$, l'intensité anodique correspondant à l'oxydation de l'eau est quasi-nulle.

I.A.2.a Les espèces réductibles sur une cathode en acier sont l'ion Na^+ ainsi que le solvant H_2O .



Les équations de Nernst pour ces deux couples permettent de calculer les potentiels d'équilibre à la cathode d'acier.

$$E(\text{Na}^+/\text{Na}_{(\text{s})}) = E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}_{(\text{s})}) + 0,06 \log [\text{Na}^+]$$

$$\begin{aligned} E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(\text{g})}) &= E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(\text{g})}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{P_{\text{H}_2}} \right) \\ &= E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(\text{g})}) - 0,06 \text{ pH} - 0,03 \log P_{\text{H}_2} \end{aligned}$$