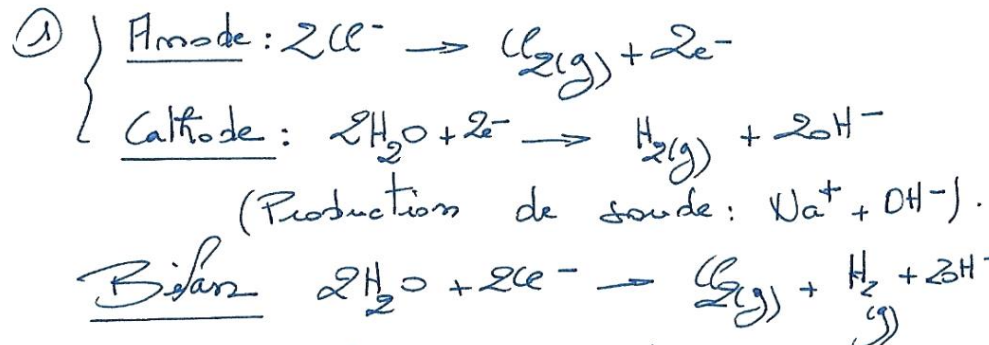


①



② Pour calculer K° on écrit l'égalité des potentiels: $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$, et on fait apparaître

$$K^\circ: \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}/P^\circ} = 1,36 + \frac{0,06}{2} \log \frac{P_{\text{Cl}_2(\text{g})}/P^\circ}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$\text{soit } \frac{0,06}{2} \log K_e^2 - 1,36 = \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{OH}^-]^2 P_{\text{Cl}_2} P_{\text{H}_2}}{P^\circ{}^2 [\text{Cl}^-]^2}$$

$$\text{soit } \log K^\circ = 2 \log K_e - \frac{2,72}{0,06}$$

$$K^\circ = 10^{-73} \text{ constante particulière}$$

- ment faible. La réaction nécessite un apport énergétique important, fourni par le générateur: Rappelons qu'un électrolyseur permet à des réactions

non "thermodynamiquement spontanées" de se faire. ②

③ • Vie arrosée pour les graphes.
 • Si la tension appliquée est trop grande, il y aura production de $\text{O}_2(\text{g})$ à l'anode, ce qui n'est pas recherché et consomme donc inutilement de l'énergie.

④ La surtension anodique du couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ et la quasi-absence de surtension anodique pour $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-$ sur Ti/ruthénium permet l'obtention de Cl_2 : l'électrolyse est sous contrôle cinétique.

⑤ 1m^3 de Cl_2 sous un bar correspond à $n = \frac{10^5 \cdot 1}{8,31 \cdot 298} = 40,4 \text{ mol}$, soit $70,8 \text{ mol}$ d' e^- , soit $7,810^6 \text{ C}$.

L'énergie associée est $E = 7,810^6 \cdot 3,5 \text{ J}$ car la tension d'électrolyse vaut $3,5 \text{ V}$. Comme le rendement est de 75% , $E_{\text{reelle}} = \frac{E}{0,75}$
 soit $E_{\text{reelle}} = 36 \text{ MJ}$

⑥ cf. Flanxex: $E_{Cl_2/Cl^-} \nearrow$ si $[Cl^-]$ à P_{Cl_2} constant. Si E_{Cl_2/Cl^-} devient supérieur à E_{O_2/H_2O} , la production de $Cl_2(g)$ est empêchée par le roue du solvant.

⑦. C: HCO ; D: CO^- : Cl au no + I et HCO/CO^- couple acide/base.

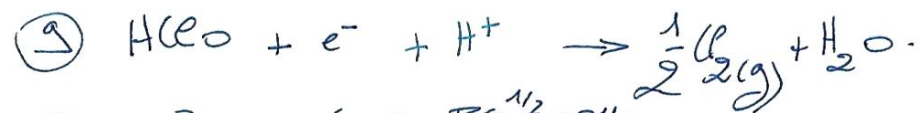
• B: Cl^- : Cl au no - I

• A: Cl_2 : Cl au no 0.

Cl_2 se dissout pour un $pH > 2,5$.

Si Cl_2 "rencontre" OH^- , cette dismutation aura lieu et "détruit" le dichlore que l'on voulait obtenir.

⑧ La seule frontière verticale se trouve à $pH = 7,5$. On a, par convention $[HCO] = [CO^-]$ à cette frontière et donc $pK_a = pH_{frontière} = 7,5$.



$$E = E^\circ - \frac{0,06}{1} \log \frac{P_{Cl_2}^{1/2} / P^{0,1/2}}{[HCO][H^+]}$$

Soit avec $P_{Cl_2} = 1 \text{ bar}$ et $[HCO] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ et en lisant E à $pH = 0$:

$$E^\circ = E + 0,06 \times 1 = 1,63 \text{ V environ.}$$

⑩ C'est une des deux réactions de dismutation esquissées au ⑦:



En procédant comme au ②:

$$E_{Cl_2/Cl^-} = E_{HClO/Cl_2} \quad P_{Cl_2} = 1,63 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[HClO]^2 [H^+]^2}{[Cl^-]^2}$$

$$\text{or } K_A = \frac{[ClO^-][H^+]}{[HCO]} \text{ et } [H^+] = \frac{K_e}{[OH^-]}$$

$$\text{soit } 1,36 + \frac{0,06}{2} \log \frac{P_{Cl_2}^{1/2}}{[Cl^-]} = 1,63 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[ClO^-] K_e^2}{K_A P_{Cl_2}^{1/2}}$$

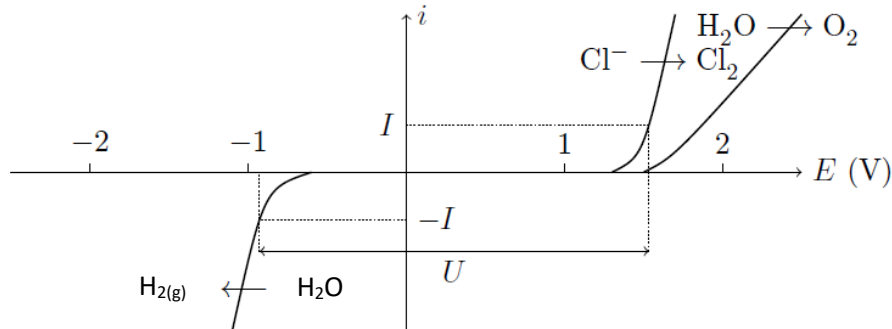
$$\text{soit } \log K^\circ = \log \frac{[Cl^-][ClO^-]}{[OH^-]^2 P_{Cl_2}} = (1,36 - 1,63) / 0,06 + \log \frac{K_A}{K_e^2}$$

$$K^\circ = 10^{16}$$

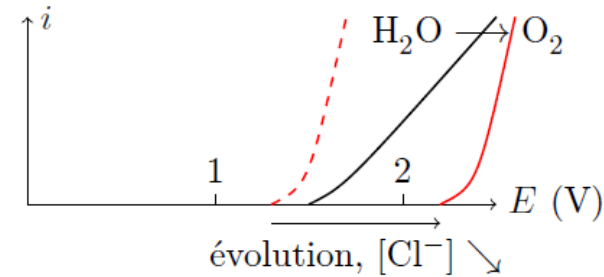
⑫ a) Éviter le contact $\text{OH}^-/\text{Cl}_2(\text{g})$ ⑤

⑬ Le diaphragme va induire une résistance électrique due au passage des ions Na^+ et Cl^- , soit une perte joule

⑭ Comme Cl^- et Na^+ traversent le diaphragme, on obtient un mélange NaCl/NaOH donc de la soude impure.



La tension d'électrolyse U est déterminée en écrivant que $I_{\text{anode}} + I_{\text{cathode}} = 0$.
Compte tenu des valeurs des potentiels, la courbe du couple du chlore se situe avant le mur du solvant (conformément aux affirmations de l'énoncé).



La courbe du chlore « glisse » de la gauche (courbe en pointillés) vers la droite (courbe en traits pleins) car le potentiel croît lorsque $[\text{Cl}^-]$ diminue à $P_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ bar}$.

Ainsi cette courbe peut passer au-delà du mur du solvant.