

DM9 : Thermodynamique, potentiel-pH, cristallographie

Le travail en groupe est fortement encouragé, vous rendrez une copie par groupe de 3. Attention, tous les membres du groupe doivent avoir fait tout le DM ! Il ne s'agit pas de partager le travail.

Exercice 1 : MOTEUR DIESEL

Un moteur thermique, utilisant un gaz parfait, décrit un cycle réversible Diesel $A_1A_2A_3A_4A_1$ composé d'une isobare et d'une isochore reliés par deux adiabatiques :

- compression adiabatique de l'état $A_1 (P_1, V_1, T_1)$ à l'état $A_2 (P_2, V_2, T_2)$
 - combustion isobare par injection progressive du carburant de l'état A_2 à l'état $A_3 (V_3, T_3)$
 - détente adiabatique de l'état A_3 à l'état $A_4 (V_4 = V_1, T_4)$
 - refroidissement isochore qui ramène le fluide à l'état initial.
1. Représenter le cycle Diesel dans le diagramme de Watt $P = f(V)$.
 2. Exprimer le rendement théorique η du cycle en fonction des températures T_1, T_2, T_3 et T_4 et du rapport $\gamma = c_p/c_v$ des capacités thermiques massiques du fluide.
 3. Exprimer le rendement en fonction du taux de compression $\alpha = V_1/V_2$, du taux de détente $\beta = V_1/V_3$ et de γ .

Une automobile à moteur Diesel possède les caractéristiques suivantes : taux de compression : $\alpha = 21$ et taux de détente : $\beta = 7$. A la vitesse maximale du véhicule ($v = 147 \text{ km h}^{-1}$, correspondant à $N = 4500$ tours par minute), la consommation est $c = 8$ litres de carburant (gas-oil) aux 100 km. Le gas-oil a une masse volumique $\rho = 0,8 \text{ kg } \ell^{-1}$ et un pouvoir calorifique $q = 46,8 \text{ kJ g}^{-1}$.

4. Déterminer le rendement théorique de ce moteur Diesel ($\gamma = 1,4$);
5. Déterminer la masse de carburant injectée à chaque cycle, à vitesse maximale (on supposera que le cycle correspond à deux allers-retours du piston ou à deux tours de l'arbre moteur);
6. Quelle est la puissance maximale de ce moteur Diesel, supposé idéal?

Exercice 2 : LE CHLORE

Pour cet exercice, on considère que la température est de 298 K. On dispose d'une solution aqueuse de $\text{Cl}_2(\text{aq})$ de concentration $C_0 = 0,10 \text{ mol } \ell^{-1}$ en élément chlore. Le dichlore peut former d'autres espèces en solution aqueuse : $\text{Cl}^-(\text{aq})$, $\text{HClO}(\text{aq})$, et $\text{ClO}^-(\text{aq})$.

1. Donner la structure de Lewis de chaque espèce. (pour HClO , l'ordre des atomes est H-O-Cl)
2. Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément chlore des espèces précédentes. quelles sont les espèces qui peuvent se comporter comme des oxydants? des réducteurs?
3. Identifier les 5 couples redox possibles.

On dispose du diagramme potentiel-pH du chlore représenté ci-dessous. La frontière entre espèces correspond à l'égalité des concentrations molaires en élément chlore.

4. Identifier les espèces A, B, C et D.
5. Déterminer à partir du diagramme, en justifiant la méthode utilisée :
 - Le potentiel standard du couple $\text{HClO}(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})$;
 - le $\text{p}K_a$ du couple $\text{HClO}(\text{aq})/\text{ClO}^-(\text{aq})$
6. Sans utiliser le diagramme (mais on peut utiliser les réponses à la question précédente), démontrer que $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = 1,59 \text{ V}$.
7. Calculer les pentes des différentes frontières du diagramme.
8. Que peut-on dire des espèces $\text{ClO}^-(\text{aq})$ et $\text{Cl}_2(\text{aq})$?
9. Écrire la réaction de dismutation du dichlore en milieu acide puis en milieu basique, calculer les constantes d'équilibre. Commenter.

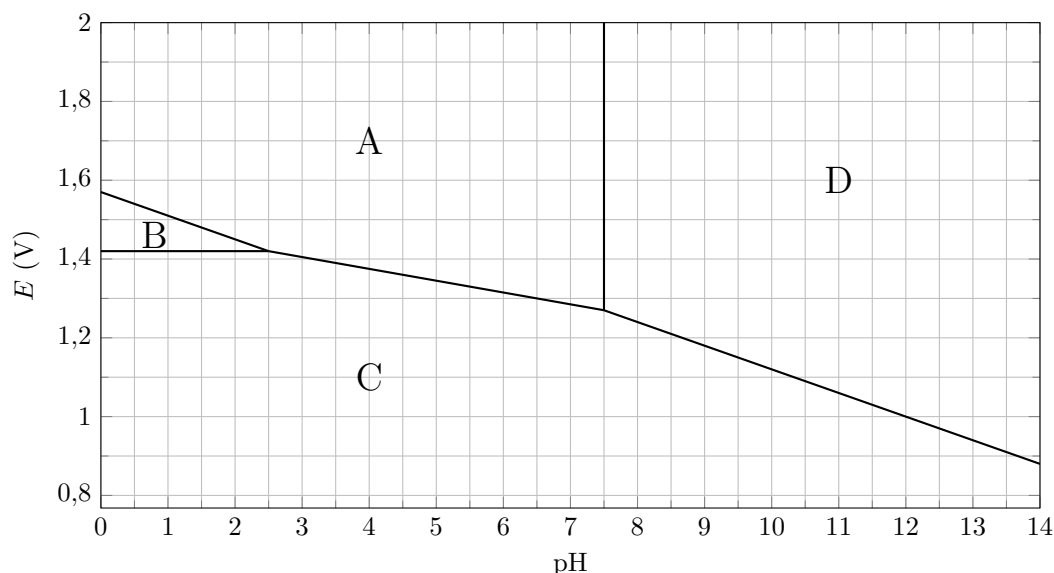


FIGURE 1 – Diagramme potentiel-pH du chlore

L'eau de Javel est une solution aqueuse équimolaire d'ions sodium $\text{Na}^+(\text{aq})$ et hypochlorite $\text{ClO}^-(\text{aq})$. La concentration d'une eau de Javel était autrefois donnée par son degré chlorométrique. Celui-ci désigne le nombre de litres de dichlore gazeux (considéré comme un gaz parfait) qui peuvent être libérés par l'addition d'acide chlorhydrique en quantité non limitante à un litre d'eau de Javel dans les conditions normales de température et de pression (273 K ; 1,013 bar).

10. Quelle quantité de matière de dichlore peut ainsi libérer un litre d'eau de Javel commerciale à 48 degrés chlorométriques ?

Dans une piscine de 60 m^3 , on introduit de l'eau de Javel commerciale à 48 degrés chlorométriques.

11. On souhaite établir la concentration en ion hypochlorite dans la piscine à $C_h = 2,8 \times 10^{-5} \text{ mol } \ell^{-1}$. Quel volume d'eau de Javel commerciale faut-il verser dans la piscine ?
12. Quel est alors le pH de l'eau de la piscine ?
13. Quel risque y a-t-il à verser de l'acide chlorhydrique dans l'eau de Javel concentrée ?

Données à 298 K : $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g mol}^{-1}$; $Z(\text{Cl}) = 17$; $Z(\text{O}) = 8$; $K_e = 10^{-14}$; $E^\circ(\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})) = 1,39 \text{ V}$; $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $RT \ln(10)/\mathcal{F} = 0,06 \text{ V}$.

Exercice 3 : OXYDE DE ZIRCONIUM SOLIDE

Les piles à combustible à oxyde solide permettent d'avoir en contact deux phases solide et gazeuse, ce qui supprime les problèmes liés à la gestion de trois phases, notamment la corrosion. Les électrodes sont poreuses de façon à permettre un transport rapide des gaz. Un matériau de choix pour l'électrolyte est l'oxyde de zirconium, appelé zircone, stabilisé à l'yttrium.

1. Indiquer la position du zirconium (de numéro atomique 40) dans la classification périodique.
2. Indiquer la configuration électronique fondamentale du zirconium.

La zircone peut être assimilée à un cristal ionique formé de cations Zr^{4+} et d'anions O^{2-} assimilés à des sphères dures de rayons respectifs r^+ et r^- . Les cations sont distribués aux nœuds d'un réseau cubique faces centrées cfc.

3. Représenter la maille conventionnelle d'une structure de cations cfc. Indiquer le nombre de cations par maille.
4. Déterminer la compacité d'une telle structure dans le cas d'une maille métallique.
5. Indiquer où se situent les sites tétraédriques de cette maille. Combien y en a-t-il ?
6. Exprimer le rayon maximal r^- de la particule sphérique pouvant s'insérer dans ces sites sans induire de déformation en fonction de a , le paramètre de la maille et de r^+ .

Les anions occupent tous les sites tétraédriques de la maille cfc formée par les cations.

7. Déterminer le nombre d'anions contenus dans cette maille.
8. Indiquer alors la formule de la zircone.
9. Donner la coordinence des anions par rapport aux cations, et des cations par rapport aux anions.

10. Exprimer la masse volumique de la zircone en fonction du paramètre de maille a , de la masse molaire M_{Zr} du zirconium, de la masse molaire M_{O} de l'oxygène et du nombre d'Avogadro.

La formule de l'oxyde d'yttrium est Y_2O_3 .

11. En déduire la charge du cation yttrium.
12. Le dopage consiste à substituer dans la maille élémentaire de l'oxyde de zirconium une fraction molaire x des cations Zr^{4+} par des cations yttrium. Expliquer pourquoi l'électroneutralité de la structure n'est alors pas respectée.
13. Proposer une modification de la formule chimique impliquant le nombre y d'anions O^{2-} présents dans la zircone dopée à l'oxyde d'yttrium, au moyen de x , pour rétablir cette électroneutralité.