

## DM9 : Thermodynamique et diagrammes potentiel-pH – corrigé

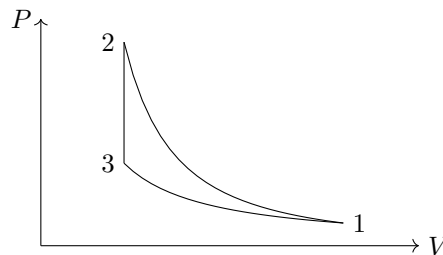
*Le travail en groupe est fortement encouragé, vous pouvez rendre une copie par groupe de 3. Attention, tous les membres du groupe doivent avoir fait tout le DM ! Il ne s'agit pas de partager le travail.*

### Exercice 1 : TRANSFORMATION CYCLIQUE D'UN GAZ PARFAIT

1. Pour un système au repos, la variation d'énergie interne  $\Delta U$  d'un système thermodynamique entre deux états d'équilibre est donnée par  $\Delta U = W + Q$ , où  $W$  est le travail reçu par le système et  $Q$  la chaleur reçue par le système au cours de la transformation.
2. Au cours d'une transformation adiabatique, il n'y a pas d'échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur. Les transformations adiabatiques sont des transformations rapides.
3. Au cours d'une transformation isotherme, la température du système reste constante. Les transformations isothermes sont des transformations lentes pour que les échanges de chaleur aient le temps de se faire.
4. La transformation  $1 \rightarrow 2$  est adiabatique, on a donc  $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$  et donc  $P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma$
5. Dans l'état 2 on peut écrire l'équation d'état des gaz parfait :  $P_2 V_2 = nRT_2$  avec  $P_1 V_1 = nRT_1$  on a

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} T_1 = \frac{P_2}{P_1} \frac{V_2}{V_1} T_1 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma \frac{V_2}{V_1} T_1 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} T_1$$

6. Diagramme  $(P, V)$  :



7. On choisit d'utiliser le premier principe entre 1 et 2. On a  $\Delta U = W_{12} = \frac{3}{2}nR(T_2 - T_1)$ . Soit

$$W_{12} = \frac{3}{2}nRT_1 \left( \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} - 1 \right) = \frac{3}{2}P_1 V_1 \left( \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} - 1 \right)$$

8. La transformation  $2 \rightarrow 3$  est isochore donc  $W_{23} = 0$ . Dans ces conditions, on a  $\Delta U_{23} = Q_{23} = \frac{3}{2}nR(T_1 - T_2)$ . Soit

$$Q_{23} = -W_{12} = \frac{3}{2}P_1 V_1 \left( 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \right)$$

9. Au cours de la transformation  $3 \rightarrow 1$ , la température reste constante donc  $\Delta U_{31} = 0$  et  $W_{31} = -Q_{31}$ . On a aussi :

$$W_{31} = - \int_{V_2}^{V_1} P dV = -nRT_1 \int_{V_2}^{V_1} \frac{1}{V} dV = -P_1 V_1 \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right) \quad \text{et} \quad Q_{31} = P_1 V_1 \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right)$$

10. Au cours d'un cycle  $\Delta U = 0$  donc  $W = -Q$ . Et

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{31} = P_1 V_1 \left[ \frac{3}{2} \left( \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} - 1 \right) - \ln \frac{V_1}{V_2} \right]$$

11. On remarque sur le graphique de la question 6 que le cycle est parcouru dans le sens trigonométrique, donc le travail reçu par le système au cours d'un cycle est positif.  $Q$  est donc négatif. Le système reçoit du travail et fournit de la chaleur au milieu extérieur.
12. À chaque cycle l'eau du réservoir reçoit un peu de chaleur de la part du gaz, elle va donc s'échauffer. On ne pourra plus considérer le réservoir comme un thermostat.

**Exercice 2 : LE CHLORE**

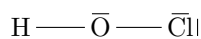
1. H possède un électron de valence, la configuration électronique du chlore est

$$[_{17}\text{Cl}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 \quad (1)$$

il possède donc 7 électrons de valence. Et la configuration électronique de l'oxygène est

$$[{}_8\text{O}] = 1s^2 2s^2 2p^4 \quad (2)$$

cet atome a donc 6 électrons de valence. La molécule de HClO possède donc 14 électrons de valence, soit 7 doublets. On obtient la représentation de Lewis suivante



On obtient aussi les représentations de Lewis suivantes



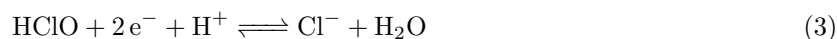
2. On a les nombres d'oxydation suivants

Espèce	Cl <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	HClO	ClO <sup>-</sup>
n.o.	0	-I	I	I

3. Les couples redox possibles sont : ClO<sup>-</sup>/Cl<sub>2</sub>, ClO<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>, HClO/Cl<sub>2</sub>, HClO/Cl<sup>-</sup> et Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>  
 4. Vu les nombres d'oxydation et vu que HClO prédominera en milieu acide alors que ClO<sup>-</sup> prédominera en milieu basique, on a les correspondances suivantes :

Domaine	A	B	C	D
Espèce	HClO	Cl <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	ClO <sup>-</sup>

5. — La demi-équation du couple HClO/Cl<sup>-</sup> est



La formule de Nernst pour ce couple est :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{HClO}][\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]c^\circ} \right) \quad (4)$$

Sur la frontière entre les deux espèces, les concentrations des deux espèces sont égales et on a

$$E = E^\circ - 0,03 \text{ pH} \quad (5)$$

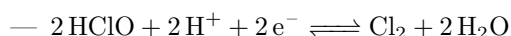
Comme le point de coordonnées (2,5, 1,41) appartient à cette frontière, on en déduit la valeur de  $E^\circ = 1,49 \text{ V}$ .

— On écrit l'équilibre acide-base entre HClO et ClO<sup>-</sup> :

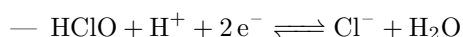


Sur la frontière verticale entre A et D, les concentrations des deux espèces sont égales et pH = pK<sub>a</sub>. On trouve donc pK<sub>a</sub> = 7,5.

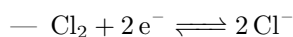
6. On s'intéresse aux trois couples HClO/Cl<sub>2</sub>, HClO/Cl<sup>-</sup>, et Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>. Les demi-équations électroniques et les équations de Nernst correspondantes s'écrivent :



$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{HClO}]^2}{[\text{Cl}_2] c^{\circ 3}} \right) \quad (7)$$



$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+] [\text{HClO}]}{[\text{Cl}^-] c^\circ} \right) \quad (8)$$



$$E_3 = E_3^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{Cl}_2]c^\circ}{[\text{Cl}^-]^2} \right) \quad (9)$$

On fait la combinaison linéaire (7) – 2 × (8) + (9), et on suppose que les trois espèces coexistent et donc que les potentiels des trois couples sont égaux. On obtient alors

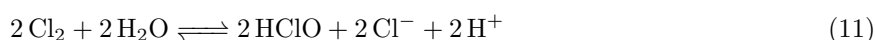
$$E_{\text{HClO} / \text{Cl}_2}^\circ = 2E_{\text{HClO} / \text{Cl}^-}^\circ - E_{\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-}^\circ = 1,59 \text{ V} \quad (10)$$

7. On applique la formule de Nernst aux différents couples et on obtient les pentes suivantes :

Frontière	AB	BC	AC	DC
Pente (V)	-0,06	0	-0,03	-0,06

8.  $\text{ClO}^-$  et  $\text{Cl}_2$  ont des domaines de prédominance disjoints, ils ne peuvent donc pas coexister en solution.

9. — En milieu acide, les couples mis en jeu sont  $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$  et  $\text{HClO} / \text{Cl}_2$ . On a l'équilibre :



Dont la constante d'équilibre s'écrit :

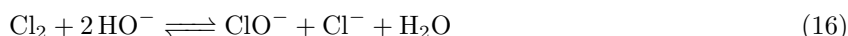
$$K = 10^{\frac{2}{0,06} (E_{\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-}^\circ - E_{\text{HClO} / \text{Cl}_2}^\circ)} \approx 2,15 \cdot 10^{-7} \ll 10^{-4} \quad (12)$$

La réaction est donc très peu avancée, elle ne se produira quasiment pas, le dichlore est stable en milieu acide.

— En milieu basique, ce sont les ions  $\text{ClO}^-$  qui prédominent. On a alors les équilibres suivants avec leur constante d'équilibre

	Équilibre	Constante d'équilibre
(13)	$\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$\sqrt{K}$
(14)	$\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_a$
(15)	$\text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{K_e}$

On en déduit la réaction (13) + (14) + 2 × (15) :

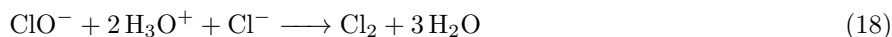


de constante

$$K' = \frac{\sqrt{K} \times K_a}{K_e^2} \approx 1,47 \cdot 10^{17} \gg 10^4 \quad (17)$$

La réaction est donc totale, le dichlore n'est pas stable en milieu basique.

10. Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à l'eau de Javel, on va diminuer le pH ce qui amènera la transformation totale des  $\text{ClO}^-$  en  $\text{HClO}$ . Puis il se produira la réaction 11 dans le sens indirect qui est une réaction totale. Le bilan sera donc



D'après la définition du degré chlorométrique, 1 ℓ d'eau de Javel va libérer 48 ℓ de dichlore gazeux. D'où

$$n(\text{Cl}_2) = \frac{PV}{RT} = 2,14 \text{ mol} = n_0 \quad (19)$$

11. Pour atteindre la concentration  $c_h$  en  $\text{ClO}^-$  souhaitée, on verse un volume  $V_J$  d'eau de Javel dans la piscine. On a  $n_{\text{Cl}_2, f} = c_h V_{\text{piscine}}$ . Il faut donc

$$V_J = \frac{n_{\text{Cl}_2, f}}{n_0} = \frac{c_h V_{\text{piscine}}}{n_0} = 0,78 \text{ ℓ} \quad (20)$$

12. La piscine contient de l'eau et des ions  $\text{ClO}^-$  et  $\text{Cl}^-$ . Puisque  $\text{ClO}^-$  est une base, il s'établit l'équilibre



de constante  $K'' = \frac{K_e}{K_a} = 10^{-6.5} \ll 10^{-4}$ . La réaction est donc très limitée, on peut donc estimer que la concentration en  $\text{ClO}^-$  change très peu. Ainsi, on obtient

$$K'' = \frac{K_e}{K_a} = \frac{[\text{HO}^-]^2}{c_h c^o} = \frac{K_e^2 c^{o3}}{[\text{H}_3\text{O}^+] c_h} \quad \text{d'où} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \left( \text{p}K_e + \text{p}K_a + \log \left( \frac{c_h}{c^o} \right) \right) \approx 8,5 \quad (22)$$

13. On l'a vu, en milieu acide il y a médiamutation des  $\text{HClO}$  et  $\text{Cl}^-$  pour former du dichlore gazeux qui est un gaz toxique.