

DM9 : Thermodynamique et diagrammes potentiel-pH

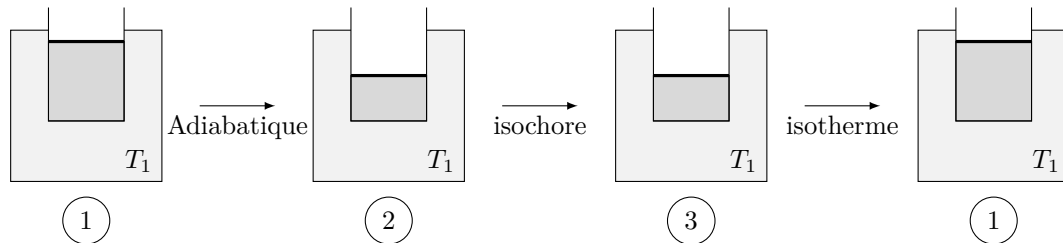
Le travail en groupe est fortement encouragé, vous pouvez rendre une copie par groupe de 3. Attention, tous les membres du groupe doivent avoir fait tout le DM ! Il ne s'agit pas de partager le travail.

Exercice 1 : TRANSFORMATION CYCLIQUE D'UN GAZ PARFAIT

On considère n moles de gaz parfait monoatomique enfermé dans un cylindre fermé par un piston mobile. Initialement, le volume du cylindre est V_1 , la pression du gaz est P_1 et sa température T_1 , c'est l'état 1. Le cylindre est en contact thermique avec un réservoir d'eau à la température T_1 . Dans toute la première partie, le réservoir d'eau est considéré comme un thermostat.

Le gaz subit la série de transformations suivante :

- Compression adiabatique quasistatique jusqu'au volume $V_2 < V_1$: état 2 ;
- Refroidissement isochore pour revenir à la température T_1 du thermostat : état 3 ;
- Détente isotherme quasistatique pour revenir à l'état 1.



Pour une transformation adiabatique quasistatique, la loi de Laplace indique qu'à chaque instant de la transformation on a $PV^\gamma = \text{constante}$ avec $\gamma = \frac{5}{3}$ pour un gaz parfait monoatomique.

1. Rappeler le premier principe de la thermodynamique pour un système au repos.
2. Qu'est-ce qu'une transformation adiabatique, en pratique quelles sont les transformations que l'on pourra considérer comme adiabatiques ?
3. Qu'est-ce qu'une transformation isotherme, en pratique quelles sont les transformations que l'on pourra considérer comme isothermes ?
4. Exprimer la pression P_2 atteinte par le gaz dans l'état 2 en fonction de P_1 , V_1 et V_2 .
5. En déduire l'expression de la température T_2 atteinte par le gaz dans l'état 2 en fonction de T_1 , V_1 et V_2 .
6. Représenter les transformations subies par le gaz dans un diagramme (P, V) .
7. Montrer que le travail des forces de pression reçu par le gaz lors de la transformation 1→2 vaut :

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

8. Que vaut le travail W_{23} reçu par le système lors de la transformation 2 → 3 ? Exprimer la chaleur Q_{23} reçue par le système au cours de cette transformation en fonction de T_1 et T_2 .
9. Exprimer le travail W_{31} et la chaleur Q_{31} reçus par le système au cours de la transformation 3 → 1 en fonction de V_2 et V_1 .
10. Montrer qu'au cours d'un cycle, le travail et la chaleur reçus par le système sont :

$$W = P_1 V_1 \left[\frac{3}{2} \left(\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right) - \ln \frac{V_1}{V_2} \right] \quad \text{et} \quad Q = -W$$

11. Quel est le signe de W ? Quel est le signe de Q ? On pourra donner un argument physique, ou étudier mathématiquement le signe de W et Q .
12. Expliquer qualitativement ce qu'il va se passer avec l'eau du réservoir lorsqu'on effectue un grand nombre de cycles identiques. Pourra-t-on toujours le considérer comme un thermostat ?

Exercice 2 : LE CHLORE

Pour cet exercice, on considère que la température est de 298 K. On dispose d'une solution aqueuse de Cl_2 (aq) de concentration $C_0 = 0,10 \text{ mol } \ell^{-1}$ en élément chlore. Le dichlore peut former d'autres espèces en solution aqueuse : Cl^- (aq), HClO (aq), et ClO^- (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 HClO (aq)/ Cl^- (aq) ;
 - le $\text{p}K_a$ du couple HClO (aq)/ ClO^- (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 ClO^- (aq) et Cl_2 (aq) ?
9. Écrire la réaction de dismutation du dichlore en milieu acide puis en milieu basique, calculer les constantes d'équilibre. Commenter.

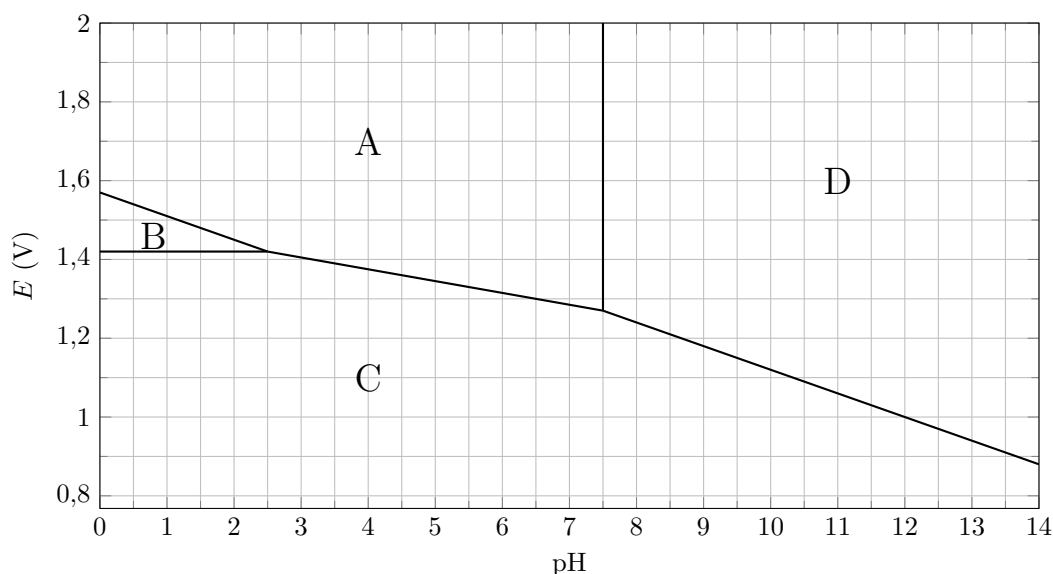


FIGURE 1 – Diagramme potentiel-pH du chlore

L'eau de Javel est une solution aqueuse équimolaire d'ions sodium Na^+ (aq) et hypochlorite ClO^- (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 $C_h = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol } \ell^{-1}$. 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 : $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g mol}^{-1}$; $Z(\text{Cl}) = 17$; $Z(\text{O}) = 8$; $K_e = 10^{-14}$; $E^\circ(\text{Cl}_2 \text{ (aq)}/\text{Cl}^- \text{ (aq)}) = 1,39 \text{ V}$; $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $RT \ln(10)/F = 0,06 \text{ V}$.