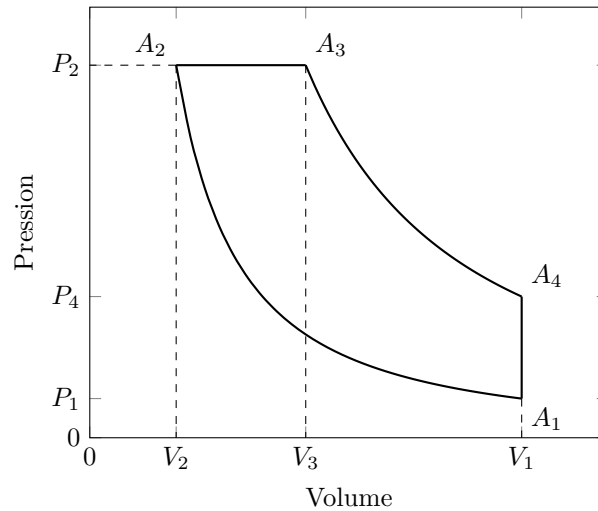


## DM9 : Thermodynamique, potentiel-pH, cristallographie

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

#### 1. Diagramme de Watt



2. Le moteur reçoit de la chaleur du milieu extérieur lors de la transformation  $2 \rightarrow 3$ . Le rendement du cycle est donc  $\eta = -\frac{W}{Q_{2 \rightarrow 3}}$ . On calcule les travaux reçus par le moteur au cours des différentes transformations :

- $1 \rightarrow 2$  :  $Q_{1 \rightarrow 2} = 0$  donc d'après le premier principe,  $W_{1 \rightarrow 2} = \Delta U_{1 \rightarrow 2} = C_V(T_2 - T_1)$ .
- $2 \rightarrow 3$  :  $P = \text{constante}$  donc  $Q_{2 \rightarrow 3} = \Delta H_{2 \rightarrow 3} = C_P(T_3 - T_2)$  et  $W_{2 \rightarrow 3} = -P_2(V_3 - V_2)$ . De plus, on a  $V_2 = \frac{nRT_2}{P_2}$  et  $V_3 = \frac{nRT_3}{P_2}$  donc on obtient  $W_{2 \rightarrow 3} = nR(T_2 - T_3) = (C_P - C_V)(T_2 - T_3)$ .
- $3 \rightarrow 4$  :  $Q_{3 \rightarrow 4} = 0$  donc d'après le premier principe,  $W_{3 \rightarrow 4} = \Delta U_{3 \rightarrow 4} = C_V(T_4 - T_3)$ .
- $4 \rightarrow 1$  : transformation isochore donc  $W_{4 \rightarrow 1} = 0$ .

On trouve finalement

$$\eta = -\frac{W}{Q_{2 \rightarrow 3}} = -\frac{C_V(T_2 - T_1) + (C_P - C_V)(T_2 - T_3) + C_V(T_3 - T_4)}{C_P(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{\gamma(T_3 - T_2)} \quad (1)$$

3. Nous allons exprimer  $T_2$ ,  $T_3$  et  $T_4$  en fonction de  $T_1$ . Les lois de Laplace sur les transformations  $1 \rightarrow 2$  et  $3 \rightarrow 4$  permettent d'écrire :

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad \text{soit} \quad T_2 = \alpha^{\gamma-1} T_1 \quad (2)$$

et

$$T_4 V_1^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1} \quad \text{soit} \quad T_3 = \beta^{\gamma-1} T_4 \quad (3)$$

Enfin on applique la loi des gaz parfaits entre 2 et 3 et on obtient

$$P_2 V_2 = nRT_2 \quad \text{et} \quad P_2 V_3 = nRT_3 \quad \text{soit} \quad \frac{T_3}{T_2} = \frac{V_3}{V_2} = \frac{\alpha}{\beta} \quad \text{donc} \quad T_3 = \frac{\alpha}{\beta} T_2 \quad (4)$$

En utilisant (2), (3) et (4), on trouve

$$T_2 = \alpha^{\gamma-1} T_1, \quad T_3 = \frac{\alpha^\gamma}{\beta} T_1 \quad \text{et} \quad T_4 = \frac{\alpha^\gamma}{\beta^\gamma} T_1 \quad (5)$$

Et le rendement devient

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma(\alpha\beta)^{\gamma-1}} \frac{\alpha^\gamma - \beta^\gamma}{\alpha - \beta} \quad (6)$$

4. On fait l'application numérique et on trouve un rendement théorique de  $\eta = 61\%$
5. La masse de carburant injectée à chaque cycle est

$$m = \frac{\text{masse de gasoil consommée par heure}}{\text{Nombre de cycles par heure}} \frac{c_p v}{60 \times N/2} = 7,0 \times 10^{-5} \text{ kg} \quad (7)$$

6. La puissance mécanique maximale est

$$P = \eta \times \text{puissance thermique} = \eta \frac{Q_{\text{cycle}}}{t_{\text{cycle}}} = \eta \frac{mq}{(60/N) \times 2} = 7,5 \times 10^4 \text{ W} \quad (8)$$

## Exercice 2 : LE CHLORE

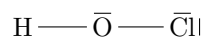
1. H possède un électron de valence, la configuration électronique du chlore est

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

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

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

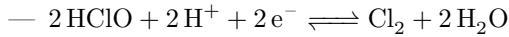
Comme le point de coordonnées (2,5, 1,41) appartient à cette frontière, on en déduit la valeur de  $E^\circ = 1,49 \text{ V}$ .

— On écrit l'équilibre acide-base entre  $\text{HClO}$  et  $\text{ClO}^-$  :

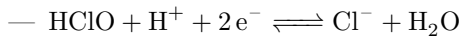


Sur la frontière verticale entre A et D, les concentrations des deux espèces sont égales et  $\text{pH} = \text{p}K_a$ . On trouve donc  $\text{p}K_a = 7,5$ .

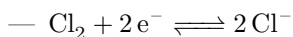
6. On s'intéresse aux trois couples  $\text{HClO}/\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}/\text{Cl}^-$ , et  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ . Les demi-équations électroniques et les équations de Nernst correspondantes s'écrivent :



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



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



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

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

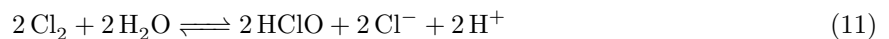
$$E_{\text{HClO}/\text{Cl}_2}^\circ = 2E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^\circ - E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ = 1,59 \text{ V} \quad (10)$$

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 :

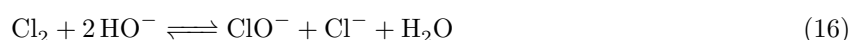
$$K = 10^{\frac{2}{0,06} (E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ - E_{\text{HClO}/\text{Cl}_2}^\circ)} \approx 2,15 \times 10^{-7} \ll 10^{-4} \quad (12)$$

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  $(13) + (14) + 2 \times (15)$  :

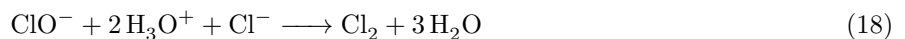


de constante

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

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  $\ell$  d'eau de Javel va libérer 48  $\ell$  de dichlore gazeux. D'où

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

11. La quantité d'ions  $\text{ClO}^-$  libérés par l'eau de Javel est le double de la quantité de matière de  $\text{Cl}_2$ . 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  $n_{\text{ClO}^-,f} = 2n_{\text{Cl}_2,f} = C_h V_{\text{piscine}} = 2V_J \times \frac{b_0}{1\ell}$ . Il faut donc

$$V_J = \frac{n_{\text{Cl}_2,f}}{2n_0} \times 1\ell = \frac{c_h V_{\text{piscine}}}{2n_0} \times 1\ell = 0,39\ell \quad (20)$$

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

$$K'' = \frac{K_e}{K_a} = \frac{[\text{HO}^-]^2}{c_h c^o} = \frac{K_e^2 c^o^3}{[\text{H}_3\text{O}^+] c_h} \quad \text{d'où} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \left( \text{p}K_e + \text{p}K_a + \log \left( \frac{c_h}{c^o} \right) \right) \approx 8,5 \quad (22)$$

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.

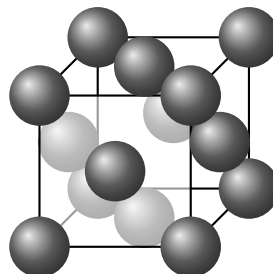
### Exercice 3 : OXYDE DE ZIRCONIUM SOLIDE

1. Pour déterminer la position du zirconium dans la classification périodique, on détermine sa configuration électronique :

$$[_{40}\text{Zr}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1 0p^6 5s^2 4d^2 \quad (1)$$

Il se trouve donc dans la 5ème période (5s) et la 4ème colonne ( $d^2$ )

2. Voir question précédente.  
3. Maille cubique faces centrées :



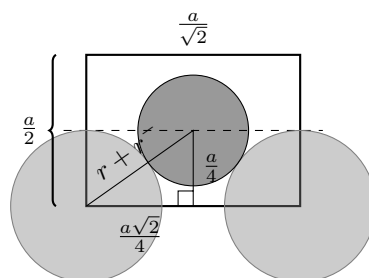
Il y a 8 cations aux coins et 6 cations sur les faces, ce qui fait  $N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  cations par maille.

4. On suppose une tangence des cations sur la diagonale d'une face et on trouve la relation entre le paramètre de maille  $a$  et le rayon  $r$  d'un atome. On trouve  $a = 2\sqrt{2}r$ . La compacité de la maille est

$$c = \frac{4 \times 4/3\pi r^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74 \quad (2)$$

5. Les sites tétraédriques se trouvent aux centres des 8 petits cubes qui composent la maille CFC. Il y en a 8 par maille.

6. On reprend la méthode vue en cours, mais il n'y a plus tangence des cations. Dans un plan qui coupe un petit cube selon une diagonale, on a



En utilisant le théorème de pythagore, on trouve  $r^- = \frac{\sqrt{3}a}{4} - r^+$

7. Il y a 8 sites tétraédriques par maille, donc 8 anions par maille.
8. La formule de la zircone est  $\text{ZrO}_2$ .
9. Les anions sont dans des sites tétraédriques, leur coordinence est donc de 4. Chaque cation est entouré de 8 sites tétraédriques, donc leur coordinence est de 8.
10. La masse volumique de la zircone est  $\rho = \frac{8M_{\text{O}} + 4M_{\text{Zr}}}{N_A a^3}$
11. Le cristal étant globalement neutre, la charge du cation yttrium doit être 3+. (Car la charge de l'anion oxygène est 2-)
12. On remplace des ions de charge +4 par des ions de charge +3. Il manquera donc des charges positives pour assurer l'électronéutralité.
13. Il faudra compenser les charges positives manquantes en enlevant des charges négatives. Pour chaque substitution d'un zirconium par un yttrium, il manquera une charge positive, il faut donc retirer un demi anion oxygène. La formule de la zircone doppée sera donc  $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\frac{x}{2}}$