

## CHIMIE

### I – Le dichlore en phase gazeuse

I-1) La relation de Gibbs-Helmholtz s'écrit  $\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right)\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$  soit ici

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right)\right) = -\frac{\alpha}{T^2} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} \quad \text{d'où } \alpha = -\Delta_r H^\circ$$

Comme  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$  on déduit que  $\beta = -\Delta_r S^\circ$

I-2) a) La loi de Hess appliquée à chaque équilibre permet d'obtenir les enthalpies standard de réaction :  $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$  d'où  $\Delta_r H^\circ_1 = -269,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $\Delta_r H^\circ_2 = -142,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

De même les entropies standard de réaction sont données par l'expression  $\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ$

$$\Delta_r S^\circ_1 = -114,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad \Delta_r S^\circ_2 = -169,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

b)  $\Delta_r G^\circ_1 = \Delta_r H^\circ_1 - T \Delta_r S^\circ_1 = -269,6.10^3 + 114,8.T$  en  $\text{J.mol}^{-1}$

$\Delta_r G^\circ_2 = \Delta_r H^\circ_2 - T \Delta_r S^\circ_2 = -142,2.10^3 + 169,8.T$  en  $\text{J.mol}^{-1}$

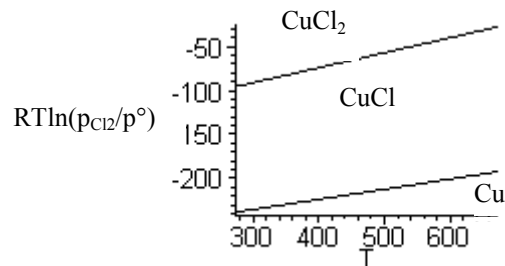
c) variance :  $\nu = k - n + 2 - \phi$  (k : constituants, n : réactions,  $\phi$  : phases) :  $\nu_1 = 1$  et  $\nu_2 = 1$

Donc, pour chaque équilibre, la pression et la température sont liées par  $p = f(T)$ . Le choix d'une température conditionne la pression d'équilibre.

La variance globale des deux équilibres est nulle. Ils ne peuvent donc s'établir simultanément. En effet, pour chaque équilibre, la constante s'écrit  $K^\circ = \frac{p^\circ}{p_{\text{Cl}_2}} = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT)$ .

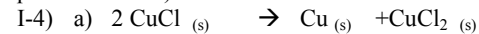
Les deux valeurs des enthalpies libres standard des deux réactions sont en général différentes. La pression partielle de dichlore ne peut donc avoir de valeur unique. Les deux équilibres ne peuvent donc avoir lieu simultanément.

I-3) a) De la remarque précédente on tire  $RT \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\circ} = \Delta_r G^\circ$ .



b) Chacun des domaines délimités par les droites d'équilibre, définit les aires de stabilité des espèces cuivrées. Le point figuratif de la pression partielle en dichlore, pour une température fixée, se déplace verticalement vers une droite d'équilibre (si les solides ne sont pas en défaut). Ainsi, s'il se trouve dans la partie supérieure, le système évoluera vers une situation d'équilibre où  $p_{\text{Cl}_2}$  diminuera, donc au profit de la formation de  $\text{CuCl}_2$ . De même pour un point de l'espace

intermédiaire, qui descendra vers la droite inférieure en accompagnant la formation de  $\text{CuCl}$  (en présence de  $\text{Cu}$ ).



b) Cette réaction est en fait une combinaison des réaction (1) (dans le sens inverse) et 2.

D'où  $\Delta_r G^\circ_3 = \frac{1}{2}(\Delta_r G^\circ_2 - \Delta_r G^\circ_1) = 63,7 + 0,0275.T$

Cette réaction est très peu avancée car  $\text{CuCl}$  n'est ni le meilleur oxydant ni le meilleur réducteur des trois espèces.

I-5) a)  $RT \ln(p_{\text{Cl}_2} / p^\circ) = -10,29 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Le point figuratif de cet état se trouve dans le domaine de stabilité de  $\text{CuCl}_{2(s)}$ .

b) Le système va évoluer vers la formation de  $\text{CuCl}_{2(s)}$  (tant qu'il reste des réactifs). **La canalisation est attaquée.**

### II – Le dichlore en phase aqueuse

II-1) a)  $\Delta_r G^\circ_1 = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = \mu^\circ_{\text{Cl}_2(\text{aq})} - \mu^\circ_{\text{Cl}_2(\text{g})} = 5,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

b)  $K^\circ_1 = \exp(-\Delta_r G^\circ_1 / RT) = 0,100$ .

c)  $K^\circ_1 = \frac{[\text{Cl}_2(\text{aq})] p^\circ}{p_{\text{Cl}_2(\text{g})}} = \frac{s_1 p^\circ}{p_{\text{Cl}_2(\text{g})}}$  d'où  $s_1 = K^\circ_1$  puisque  $p_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ bar}$  soit  $s_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

d)  $n_1 = s_1 V_1 = 0,01 \text{ mol}$

II-2) a)  $\Delta_r G^\circ_2 = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = \mu^\circ_{\text{Cl}^-} + \mu^\circ_{\text{H}_3\text{O}^+} + \mu_{\text{HClO}} - 2 \mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{Cl}_2} = 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$

et  $K^\circ_2 = \exp(-\Delta_r G^\circ_2 / RT) = 4,15.10^{-5}$

b)  $K^\circ_2 = \frac{[\text{Cl}^-][\text{H}_3\text{O}^+][\text{HClO}] p^\circ}{p_{\text{Cl}_2}}$  La stoechiométrie amène :  $[\text{Cl}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HClO}] = x$

d'où  $K^\circ_2 = x^3 p^\circ / p_{\text{Cl}_2} = x^3$  puisque  $p_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ bar}$  Donc  $x = K^\circ_2^{1/3} = 0,0346$

c)  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x = 1,46$

d) La stoechiométrie amène qu'une mole de dichlore gazeux dissous forme 1 mole chlorure et une mole d'acide hypochlorique. D'où  $n_2 = x V_1 = 3,46.10^{-3} \text{ mol}$ .

e) A cette quantité, ajoutons celle de dichlore aqueux  $n_1$  :  $n_t = n_1 + n_2 = 13,46.10^{-3} \text{ mol}$ .

II-3)