

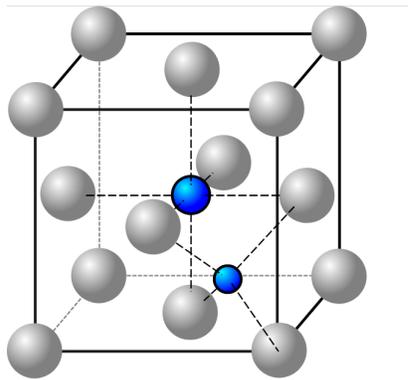
Le sujet comporte 41 questions pour un total de 90 points. Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

I) Structure cristalline de la chromite [CCP PC 2005]

La chromite $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$ est le principal minerai du chrome. Elle cristallise dans une structure que l'on peut d'écrire de la façon suivante : les ions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (cfc), les ions Fe^{2+} occupent certains sites tétraédriques et les ions Cr^{t+} occupent certains sites octaédriques.

1. Représenter la maille conventionnelle du réseau cubique à faces centrées formé par les anions O^{2-} . Préciser sur le schéma la position d'un site tétraédrique et d'un site octaédrique. (4)

Solution:



2. Déterminer le nombre d'ions O^{2-} par maille. (1)

Solution: Il y a 4 ions O^{2-} par maille.

3. Sachant que les ions Fe^{2+} occupent $\frac{1}{8}$ des sites tétraédriques et les ions Cr^{t+} occupent la moitié des sites octaédriques, déterminer le nombre d'ions Fe^{2+} par maille et le nombre d'ions Cr^{t+} par maille. (2)

Solution: Il y a 1 ion Fe^{2+} et 2 ions Cr^{t+} par maille.

4. En déduire la formule de la chromite $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$. Quelle est la charge $t+$ portée par les ions chrome dans le cristal ? (2)

Solution: La formule de la chromite est $\text{Fe}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$.

On a donc la charge totale de $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{Cr}^{3+} + 4 \text{O}^{2-}$ qui doit être neutre. Il s'agit donc du Cr^{3+} .

5. Le paramètre de la maille vaut $a = 419$ pm et le rayon ionique de l'ion O^{2-} vaut $r(\text{O}^{2-}) = 140$ pm. Dans l'hypothèse où les cations sont tangents aux anions, calculer le rayon du plus gros cation que l'on puisse insérer dans un site octaédrique. Calculer de même le rayon du plus gros cation que l'on puisse insérer dans un site tétraédrique. (On précise que dans la structure les ions O^{2-} ne sont pas tangents). (4)

Solution: Dans un site octaédrique, on a : $a = 2r(\text{O}^{2-}) + 2r_o$.

On a donc $r_o = \frac{a}{2} - r(\text{O}^{2-}) = \frac{419}{2} - 140 = 70$ pm.

Dans un site tétraédrique, on a : $a \frac{\sqrt{3}}{4} = r(\text{O}^{2-}) + r_t$.

On a donc : $r_t = a \frac{\sqrt{3}}{4} - r(\text{O}^{2-}) = 41$ pm

6. En réalité, les rayons ioniques sont les suivants : $r(\text{Fe}^{2+}) = 76$ pm et $r(\text{Cr}^{3+}) = 61,5$ pm. Comparer ces valeurs aux valeurs calculées à la question précédente. Commenter. (1)

Solution: Les ions sont plus gros que les valeurs calculées. Il y a sûrement déformation du cristal.

7. Calculer la masse volumique de la chromite en kg.m^{-3} . (2)

Solution: La masse volumique est : $\rho = \frac{4.M(\text{O}) + M(\text{Fe}) + 2.M(\text{Cr})}{N_A.a^3} \cdot 10^{-3} = 5059$ kg.m^{-3} .

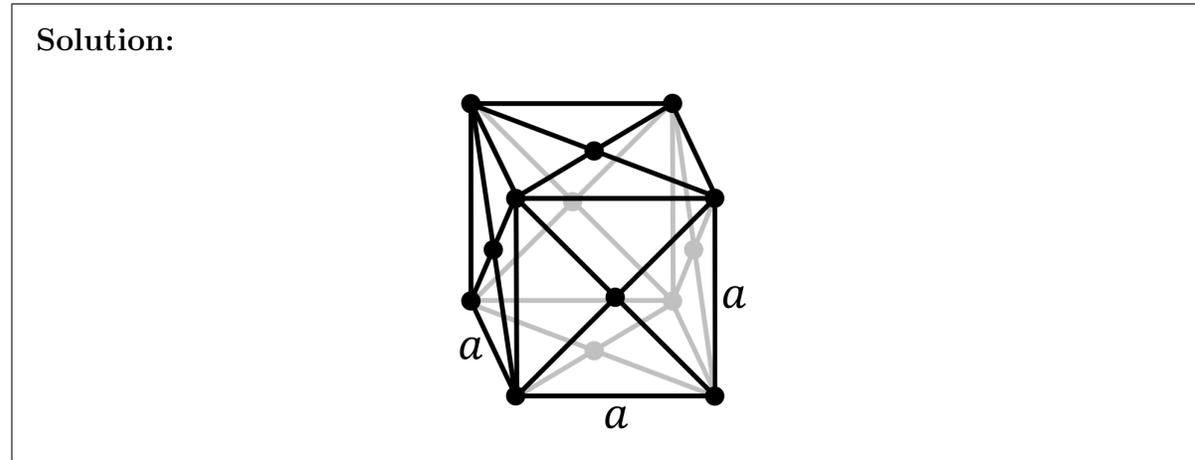
Données :

$M(\text{O}) = 16$ g/mol , $M(\text{Fe}) = 56$ g/mol et $M(\text{Cr}) = 52$ g/mol.

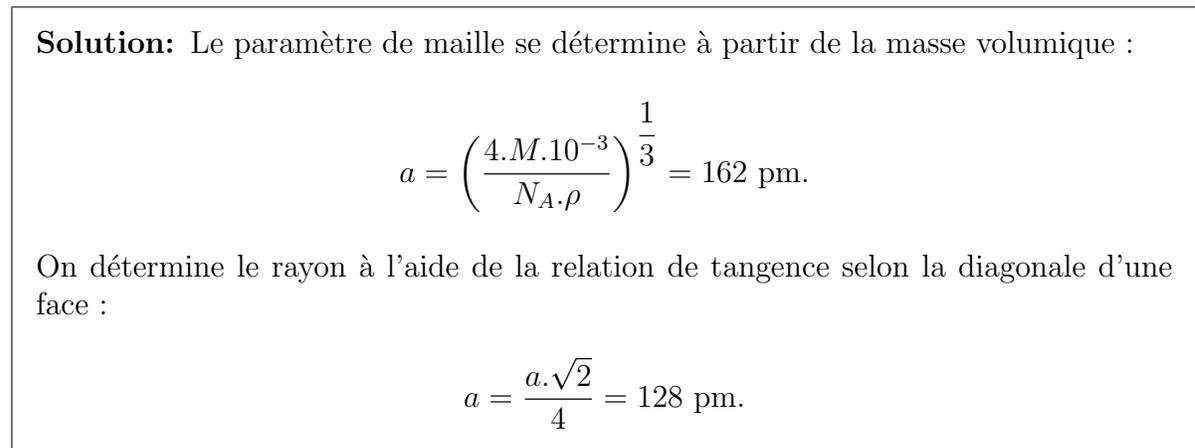
II) Le cuivre [Centrale PSI 2005]

Le cristal de cuivre a une structure cubique à faces centrées (cfc).

8. Donner le schéma d'une maille cubique conventionnelle du cristal. (2)



9. Déterminer le paramètre de maille et le rayon métallique du cuivre. Application numérique. (4)



10. Déterminer la compacité du réseau cristallin. Application numérique. (2)



11. Quelle est la coordinnence du cuivre dans cette structure ? (1)

Solution: La coordinence vaut 12.

12. Le laiton est un alliage dans lequel la proportion d'atomes de zinc est comprise entre et 30%. S'agit-il à votre avis d'un alliage d'insertion ou d'un alliage de substitution ? Justifier avec précision la réponse. (2)

Solution: Cu et Zn ont pour numéros atomiques 29 et 30, leurs rayons sont sûrement très voisins. Il s'agit donc d'un alliage de substitution, les atomes de zinc n'ayant pas la place de s'insérer dans les sites du cristal de cuivre.

Données :

- $M(\text{Cu}) = 63,55 \text{ g/mol}$
- $\rho(\text{Cu}) = 8920 \text{ kg/m}^3$
- Le cuivre ($Z = 29$) et le zinc ($Z = 30$) appartiennent à la même période (la quatrième).

III) Le sodium [CCP PC 2017]

Le sodium, de symbole Na, est un élément présent à hauteur de 2,6 % dans la couche terrestre. Il est présent dans de nombreuses roches sous forme de silicates et de silicoaluminates de sodium. On le trouve également sous forme de sels tels que le chlorure ou le carbonate de sodium. Les applications industrielles du sodium et de ses dérivés sont aussi nombreuses que variées. Le sodium est situé dans la première colonne et dans la troisième période de la classification périodique. Il possède une vingtaine d'isotopes identifiés. Seul le noyau du sodium ^{23}Na est stable, ce qui en fait un élément monoisotopique, la plupart des autres radioisotopes du sodium ayant une demi-vie inférieure à une minute, voire une seconde. Le sodium métallique, de rayon $R_{\text{Na}} = 186$ pm, a un aspect blanc argenté, légèrement rosé. Ce métal cristallise dans une structure de type cubique centrée. Dans une telle structure cristalline, seuls les sommets et le centre du cube de la maille conventionnelle sont occupés par un atome de sodium, la coordinence valant [8]. Par ailleurs, le sodium métallique flotte sur l'eau, mais réagit avec elle de manière violente et quantitative. La chaleur libérée par la réaction peut alors conduire à une explosion. Le sodium métallique se transforme lentement au contact de l'air en un oxyde qui se dissout aisément dans l'eau. La solution aqueuse ainsi obtenue vire au rose fuchsia lorsque quelques gouttes de phénolphtaléine sont ajoutées.

13. Justifier que le sodium flotte sur l'eau en estimant la valeur d'une grandeur physique caractéristique de ce métal. (4)

Solution: La structure cubique centrée implique le paramètre de maille suivant (tangence selon la diagonale du cube) :

$$a = \frac{4 \cdot R_{\text{Na}}}{\sqrt{3}} = 4,30 \cdot 10^{-10} \text{ m.}$$

On en déduit la masse volumique :

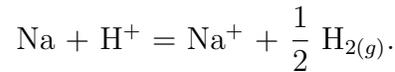
$$\rho_{\text{Na}} = \frac{2 \cdot M_{\text{Na}}}{N_A \cdot a^3} = 0,96 \text{ kg/L} < \rho_{\text{eau}}.$$

Le sodium flotte donc sur l'eau liquide.

14. Écrire l'équation de la réaction du sodium métallique avec l'eau en milieu acide. Exprimer et évaluer à 298 K, en fonction des données fournies, une constante d'équilibre permettant de justifier le caractère quantitatif de cette réaction.

Indication : cf cours de PCSI en oxydo-réduction (4)

Solution: La réaction est :



La constante d'équilibre s'écrit :

$$K^o = 10^{\frac{E^o(\text{H}^+) - E^o(\text{Na})}{0,06}} = 10^{\frac{0 + 2,71}{0,06}} = 10^{45}$$

La réaction est totale.

On souhaite évaluer, dans la question suivante, la température maximale atteinte par la solution aqueuse lorsque 230 mg de sodium métallique sont introduits dans 100 mL d'eau initialement à 298 K, la pression étant fixée à 1 bar.

15. Quelle grandeur thermodynamique faut-il considérer pour ce calcul ? Évaluer cette grandeur à partir des données fournies. Commenter. En exposant votre raisonnement et en particulier les hypothèses posées, évaluer la température maximale atteinte par la solution aqueuse.

(6)

Solution: A P constante, on sait que l'enthalpie H se conserve pour une transformation adiabatique (qui est le cas qui conduit à la plus forte variation de T).

En utilisant un cycle où ξ puis T varient, on arrive à l'expression de la température finale :

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^o \cdot \Delta \xi}{C_P}$$

La loi de Hess donne :

$$\Delta_r H^o = -240 \text{ kJ/mol.}$$

La variation d'avancement correspond à la consommation totale du sodium :

$$\Delta \xi = n(\text{Na}) = \frac{m(\text{Na})}{M(\text{Na})} = 10^{-2} \text{ mol.}$$

La capacité calorifique correspond au chauffage de la solution aqueuse finale et du gaz formé :

$$\begin{aligned}C_P &= n_{eau} \cdot C_{P,eau} + n(Na^+) \cdot C_{P,Na^+} + n(H_2) \cdot C_{P,H_2} \\ &= \frac{\rho_{eau} \cdot V_{eau}}{M_{eau}} \cdot C_{P,eau} + \Delta\xi \cdot C_{P,Na^+} + \frac{\Delta\xi}{2} \cdot C_{P,H_2} \\ &= \frac{100}{18} \cdot 80 + 10^{-2} \cdot 50 + \frac{10^{-2}}{2} \cdot 30.\end{aligned}$$

L'application numérique donne : $C_P = 445 \text{ J/K/mol}$.

Finalement, la température finale vaut :

$$T_f = 298 + \frac{240 \cdot 10^3 \cdot 10^{-2}}{445} = 303 \text{ K}.$$

16. Proposer une formule de l'oxyde de sodium. Écrire l'équation de sa formation ainsi que celle de sa dissolution dans l'eau. Interpréter la coloration prise par la solution en présence de phénolphtaléine. (4)

Solution: L'oxyde de sodium est Na_2O .

Sa formation s'écrit : $2 \text{Na} + 1/2 \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}$.

Sa dissolution s'écrit : $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Na}^+ + 2 \text{HO}^-$.

Les ions hydroxydes sont responsables de la coloration observée.

17. Proposer un moyen de conserver, au laboratoire, le sodium métallique. (1)

Solution: Na est conservé dans une huile organique ou inorganique non réactive et dans laquelle le dioxygène est peu soluble.

Données :

- Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- Masses molaires : $M(\text{Na}) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{S}) = 32 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{eau}) = 18 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Masse volumique : $\rho(\text{eau}) = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$.
- Enthalpies molaires standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et capacités thermiques molaires standard à pression fixée C_P° à 298 K :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	C_P° (J/K/mol)
$\text{Na}_{(aq)}^+$	- 240	50
$\text{HO}_{(aq)}^-$	-230	150
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-290	80
$\text{H}_{2(g)}$		30
$\text{Na}_{(s)}$		30
$\text{H}_{(aq)}^+$		50

- Caractéristiques de la phénolphtaléine :

Forme acide incolore	Zone de virage $pH = 8,2$ à $pH = 10,0$	Forme basique rose
----------------------	---	--------------------

- Potentiel standard E° à 298 K et $pH = 0$

Couple	$\text{Cl}_{2(aq)}/\text{Cl}_{(aq)}^-$	$\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{H}_{(aq)}^+/\text{H}_{2(g)}$
E° (en V)	1,36	1,23	0,00
Couple	$\text{Na}_{(aq)}^+/\text{Na}_{(s)}$	$\text{Ca}_{(aq)}^{2+}/\text{Ca}_{(s)}$	$\text{Ba}_{(aq)}^{2+}/\text{Ba}_{(s)}$
E° (en V)	- 2,71	- 2,87	- 2,91

IV) Rendement thermodynamique des piles [E3A PSI 2015]

Les réactions de combustions sont principalement utilisées dans les moteurs à explosion. Cependant, elles peuvent aussi produire de la lumière, comme le montrent les couleurs bleues des flammes (issues de la recombinaison de radicaux), ou encore de l'électricité via des réactions électrochimiques. C'est à cette dernière forme de transformation d'énergie que l'on s'intéresse ici, en étudiant un équivalent pour les piles du rendement d'un moteur thermique.

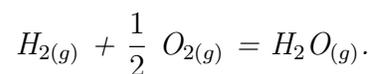
On s'intéresse à un système S siège d'une réaction chimique et on définit le rendement thermodynamique par $\eta = \frac{W'_{max}}{Q}$, où :

- $-Q$ est le transfert thermique fourni au milieu extérieur lorsqu'aucun travail électrique n'est tiré de la réaction. Q est, dans ces conditions, le transfert thermique algébrique reçu par le système S ;
- $-W'_{max}$ est le travail électrique maximal fourni au milieu extérieur lorsqu'un travail électrique est tiré de la réaction. W'_{max} est le travail électrique algébriquement reçu par S .

On s'intéressera successivement à l'évaluation de ces différents termes en s'appuyant sur la réaction de combustion de l'hydrogène, puis on discutera le sens physique du rendement thermodynamique.

Expression du transfert thermique

On modélise l'évolution chimique du système lors de la combustion de l'hydrogène par la réaction suivante :



Cette réaction a lieu à l'air libre de température $T_0 = 300 \text{ K}$ et de pression P^o et on note ξ son avancement.

18. Dans quel but cette réaction peut-elle être utilisée en travaux pratiques ?

(1)

Solution: En travaux pratiques, la réaction de combustion du dihydrogène est utilisée pour mettre en évidence la formation du dihydrogène lors d'une réaction. Cela consiste en principe à approcher une allumette enflammée à l'ouverture d'un tube à essai où est formé le dihydrogène. La présence de ce gaz est alors confirmée par un bruit caractéristique.

19. Citer une application industrielle la mettant en jeu. (1)

Solution: Les piles à combustible à base de dihydrogène et d'air utilise cette réaction de combustion. Elles permettent de n'émettre que de la vapeur d'eau comme produits de réaction.

20. Rappeler la définition d'une grandeur de réaction et de l'enthalpie H . (2)

Solution: La définition d'une grandeur de réaction associée à une fonction d'état Z est :

$$\Delta_r Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T,P}.$$

La définition de l'enthalpie H est : $H = U + P.V$.

21. Estimer numériquement $\Delta_r H^\circ$ à partir des énergies de liaison fournies. $\Delta_r H^\circ$ sera par la suite supposé indépendant de la température. (3)

Solution: Lors de la réaction, il y a :

- rupture d'une liaison H-H,
- rupture d'une demi-liaison O-O,
- formation de deux liaisons H-O.

Ainsi, l'enthalpie standard de réaction s'écrit :

$$\Delta_r H^\circ = D(H-H) + \frac{1}{2}.D(O=O) - 2.(H-O).$$

L'application numérique donne $\Delta_r H^\circ = -241$ kJ/mol.

22. Établir que $Q = \xi \times \Delta_r H^\circ$ dans le cas présent. (2)

Solution: La réaction est isobare donc la variation d'enthalpie correspond à la chaleur échangée par le système :

$$\Delta H = Q.$$

La seule variable étant l'avancement (on travaille à P et T constantes), on en déduit que la variation d'enthalpie s'écrit :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} \times d\xi = \Delta_r H \times d\xi.$$

Finalement, on aboutit à l'expression de l'énoncé à l'aide des deux équations précédentes sous $P = P^o$:

$$Q = \Delta_r H^o \times \xi.$$

23. Dans quelle(s) condition(s) la température atteignable au cours de cette combustion (la température de flamme) est-elle maximale ? (1)

Solution: La température de flamme est atteignable si la réaction est totale et adiabatique. Ainsi l'ensemble de la chaleur dégagée par la réaction chimique sert à chauffer les gaz produits.

24. Déterminer dans ce cas la valeur de cette température maximale. On se placera dans le cas d'un milieu contenant uniquement du dihydrogène et du dioxygène en proportions stoechiométriques et on détaillera avec soin le raisonnement utilisé. (4)

Solution: Dans le cas où le dihydrogène et le dioxygène sont introduits en proportion stoechiométriques alors il ne restera plus que de l'eau à la fin de la réaction. Pour un avancement ξ , la quantité de matière d'eau formée est $n(H_2O) = \xi$.

La chaleur dégagée par la réaction sert à chauffer l'eau formée :

$$Q = -n(H_2O) \times C_{p,m}(H_2O) \times (T_f - T_0),$$

où T_f est la température de flamme.

En utilisant la relation démontrée dans la question **D5**, on aboutit à l'expression de la température de flamme :

$$T_f = T_0 - \frac{\Delta_r H^o}{C_{p,m}(H_2O)}.$$

L'application numérique nous donne $T_f = 7388$ K.

Expression du travail électrique

Il est possible de générer un travail électrique via cette réaction chimique en séparant spatialement les deux réactifs : on parle de pile à combustible. Une membrane échangeuse de protons mais de résistance électrique élevée sépare alors l'anode de la cathode, où ont lieu des réactions d'oxydo-réduction différentes menant au même bilan global que précédemment. L'évolution est supposée isobare (à pression P^o) et isotherme (à température $T_0 = 300$ K).

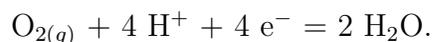
25. Le dihydrogène joue-t-il le rôle d'oxydant ou de réducteur ? Écrire la demi-équation d'oxydoréduction associée. (2)

Solution: Le dihydrogène est un réducteur associé à la demi-équation suivante :



26. Le dioxygène joue-t-il le rôle d'oxydant ou de réducteur ? Écrire la demi-équation d'oxydoréduction associée. (2)

Solution: Le dioxygène est un oxydant associé à la demi-équation suivante :



27. Quelle est la définition d'un potentiel thermodynamique et de l'enthalpie libre G ? (2)

Solution: Un potentiel thermodynamique est une fonction décroissante atteignant un minimum à l'équilibre.

La définition de l'enthalpie libre est $G = H - T \times S$.

28. Sous quelle condition l'enthalpie libre est-elle un potentiel thermodynamique ? Quelle contrainte cela impose-t-il sur le signe de $\Delta_r G$ dans le cas présent ? (2)

Solution: L'enthalpie libre est un potentiel thermodynamique pour les transformations monobares et monothermes. Dans le cas présent qui remplit ces conditions, cela impose donc que la fonction G soit décroissante : $dG < 0$.

Pour une réaction chimique dans le sens direct, on a donc un avancement positif ce qui implique la condition $\Delta_r G < 0$.

Pour la suite de l'étude, on se placera dans les conditions standard.

29. En partant des premier et second principes de la thermodynamique, montrer que le travail électrique maximal fourni par la pile $-W'_{max}$ vaut $-\xi \times \Delta_r G^\circ$. (4)

Solution: Le premier principe de la thermodynamique s'écrit dans les conditions de l'énoncé :

$$dU = \delta W + \delta Q = -P \times dV + W'_{max} + \delta Q.$$

Le deuxième principe de la thermodynamique s'écrit dans les conditions de l'énoncé :

$$dS = \delta S_{ech} + \delta S_{cr} = \frac{\delta Q}{T_0} + \delta S_{cr}.$$

Le travail fourni est maximal pour une réaction réversible, ce qui implique alors : $\delta S_{cr} = 0$.

La variation de l'enthalpie libre s'écrit :

$$dG = d(H - T \times S) = dH - T \times dS - S \times dT.$$

La réaction se déroulant à température constante T_0 , l'expression de la différentielle se simplifie :

$$dG = d(H - T \times S) = dH - T_0 \times dS = dH - \delta Q.$$

On utilise alors la différentielle de l'enthalpie :

$$dH = d(U - P \times V) = dU + P \times dV + V \times dP.$$

Cette dernière expression se simplifie car la réaction a lieu à pression constante :

$$dH = dU + P^\circ \times dV.$$

Finalement, l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre s'écrit :

$$dG = dH - \delta Q = dU + P^\circ \times dV - \delta Q = W'_{max}.$$

La variation de l'enthalpie libre ne dépendant que de l'avancement, on peut donc l'écrire sous la forme suivante :

$$dG = \Delta_r G^\circ \times d\xi.$$

On aboutit à l'égalité de l'énoncé :

$$-W'_{max} = -\Delta_r G^\circ \times d\xi.$$

30. À quel cas correspond la limite $W' = W'_{max}$? (1)

Solution: La limite $W' = W'_{max}$ correspond au cas où la réaction est réversible.

31. On donne $\Delta_r S^o = -163 \text{ J/K/mol}$. Justifier le signe de cette quantité. (1)

Solution: L'entropie standard de la réaction est négative car la réaction utilise 3/2 équivalents de gaz pour former un équivalent de gaz. Il y a donc globalement diminution du désordre du système donc l'entropie diminue au cours de la transformation.

32. Évaluer numériquement le travail maximal fourni par la réaction d'une mole de dihydrogène. (2)

Solution: Lorsque l'on fait réagir une mole de dihydrogène, alors l'avancement de la réaction vaut $\xi = 1 \text{ mol}$. Le travail maximal fourni par la pile s'écrit :

$$-W'_{max} = -\Delta_r G^o = -\Delta_r H^o + T \times \Delta_r S^o.$$

L'application numérique donne, à $T_0 = 300 \text{ K}$: $-W'_{max} = 192,1 \text{ kJ}$.

Les contraintes environnementales actuelles ont entraîné le développement de la filière hydrogène : on remarque que la combustion étudiée ici ne génère pas de dioxyde de carbone.

33. Comment est-il possible de synthétiser du dihydrogène de manière « verte », c'est-à-dire notamment sans produire de dioxyde de carbone ? (1)

Solution: On peut produire du dihydrogène de manière écologique en utilisant la production naturelle par des algues au sein de bioréacteurs ou en utilisant la fermentation de la biomasse.

34. Quelle est la principale limite à son utilisation massive comme vecteur d'énergie ? (1)

Solution: L'utilisation du dihydrogène est freinée par son caractère particulièrement explosif. Il nécessite donc des conditions de sécurité et d'emploi importantes.

Rendement thermodynamique

Dans cette partie, comme dans la fin de la précédente, nous travaillons dans les conditions standard.

35. Quelle(s) analogie(s) et différence(s) existe-t-il entre la définition du rendement thermodynamique pour une pile et pour une machine thermique ditherme ? (2)

Solution: Le rendement thermodynamique de la pile s'écrit :

$$\eta = \frac{W'_{max}}{Q}$$

La relation est analogue à celle d'une machine thermique car elle correspond au rapport du travail utile fourni par la pile sur la chaleur échangée par le système.

Une des différences pour la pile est que la réaction a lieu au contact d'un unique thermostat à la température T_0 contrairement au moteur ditherme qui est au contact d'une source froide et d'une source chaude. Le moteur échange donc de la chaleur avec ces deux sources, ce qui nécessite de les distinguer et les étudier tous les deux.

Le fonctionnement de la pile est également différent car il n'est pas cyclique contrairement à celui d'un moteur.

36. Exprimer le rendement thermodynamique à partir des grandeurs de réaction standard relatives à l'enthalpie et l'entropie et l'évaluer numériquement dans le cas de la réaction étudiée. (2)

Solution: Le rendement thermodynamique s'écrit :

$$\eta = \frac{W'_{max}}{Q} = \frac{\Delta_r G^\circ \times d\xi}{\Delta_r H^\circ \times d\xi} = \frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ} = \frac{\Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ}{\Delta_r H^\circ}$$

L'application numérique nous donne $\eta = 0,80$.

37. Dans les situations proposées suivantes, déterminer si la réaction chimique est thermodynamiquement possible, auquel cas donner une limite inférieure au rendement thermodynamique : (2)
- Situation 1 : $\Delta_r H > 0$ et $\Delta_r S < 0$.
 - Situation 2 : $\Delta_r H < 0$ et $\Delta_r S > 0$.

Solution: Dans le premier cas, l'enthalpie libre de réaction, $\Delta_r G = \Delta_r H - T \times \Delta_r S$, est positive. La réaction ne peut donc pas se dérouler dans le sens direct, il n'y aura pas de transformation.

Dans le second cas, l'enthalpie libre de réaction, $\Delta_r G = \Delta_r H - T \times \Delta_r S$, est négative. La réaction peut donc se dérouler dans le sens direct des réactifs vers les produits. Le rendement thermodynamique s'écrit :

$$\eta = \frac{\Delta_r H^o - T \times \Delta_r S^o}{\Delta_r H^o} = 1 - T \frac{\Delta_r S^o}{\Delta_r H^o}.$$

Étant donné que l'enthalpie standard de réaction est négative et que l'entropie standard de réaction est positive, on en déduit que le rendement minimal vaut 1.

Pour certaines piles, notamment les piles de concentration, la réaction associée est, en l'absence de travail autre que celui des forces de pression, athermique.

38. Y a-t-il transformation d'énergie de liaison en travail électrique lors du fonctionnement d'une telle pile ? (1)

Solution: Les énergies de liaison de la réaction chimique sont comprises dans l'expression de l'enthalpie standard de réaction. Ce terme intervient également dans l'enthalpie libre standard de réaction donc dans le travail électrique fourni.

39. Évaluer dans ce cas la variation d'enthalpie ΔH au cours de la transformation : d'où provient l'énergie électrique débitée par la pile ? (2)

Solution: Pour une réaction athermique, le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur. La réaction étant isobare, on en déduit que la variation d'enthalpie correspond au travail utile électrique : $\Delta H = W'$.

40. Peut-on parler de rendement thermodynamique dans ce cas ? (1)

Solution: La définition du rendement thermodynamique est : $\eta = \frac{W'_{max}}{Q}$. Il n'est donc pas défini s'il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur.

41. Le rendement thermodynamique pour une pile est-t-il associé à des contraintes similaires à celui d'un moteur ditherme ? Quel peut-être son intérêt pratique ? (2)

Solution: Le rendement thermodynamique d'une pile est défini pour les réactions échangeant de la chaleur avec le milieu extérieur. C'est analogue avec le moteur ditherme qui doit échanger deux termes de chaleur avec une source froide et une source chaude.

L'intérêt pratique est d'évaluer le rendement maximal théorique d'une pile ce qui est analogue au rendement de Carnot pour un moteur ditherme.

Données :

- Énergies de liaison : $D(H-H) = 436 \text{ kJ/mol}$, $D(O=O) = 498 \text{ kJ/mol}$ et $D(H-O) = 463 \text{ kJ/mol}$.
- Capacités thermiques molaires à pression constante considérées indépendantes de la température : $C_{p,m}(H_2O_{(g)}) = 34 \text{ J/K/mol}$, $C_{p,m}(H_{2(g)}) = 29 \text{ J/K/mol}$ et $C_{p,m}(O_{2(g)}) = 29 \text{ J/K/mol}$.