

Binaire Mg - Ca

Le diagramme binaire isobare solide-liquide simplifié du système calcium-magnésium est donné au document ci-après, la composition étant exprimée en fraction massique w .

1) Déterminer les coordonnées du point C ; en déduire la formule du composé défini correspondant avec les coefficients les plus petits possibles. Calculer la variance en C.

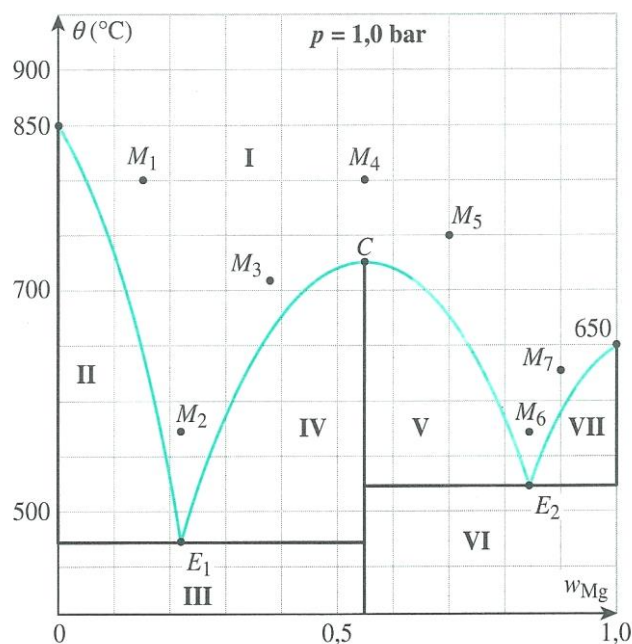
2) Identifier la nature des phases présentes dans les différents domaines.

3) Tracer les courbes de refroidissement des systèmes représentés par les points M_1 à M_7 en précisant les températures de rupture de pente.

4) Une masse $m = 100$ g d'un mélange liquide de calcium et de magnésium de fraction massique $w_{Mg} = 0,70$ est lentement refroidie. Déterminer la nature, la masse et la composition des phases présentes :

a) à 600 °C ; b) à 400 °C.

$$M_{Mg} = 24,3 \text{ et } M_{Ca} = 40,1 \text{ (g/mol)}$$



Etude thermodynamique de piles (E3a PSI 2015)

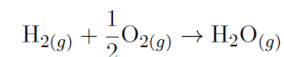
Les réactions de combustions sont principalement utilisées dans les moteurs à explosion. Cependant, elles peuvent aussi produire de la lumière, comme le montrent les couleurs bleues des flammes (issues de la recombinaisons de radicaux), ou encore de l'électricité via des réactions électrochimiques. C'est 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.

- $-W'_{\max}$ 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 \mathcal{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.

D / 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 $T_0 = 300$ K et de pression P_0 et on note ξ son avancement.

D2. Citer une application industrielle la mettant en jeu.

D3. Rappeler la définition d'une grandeur de réaction et de l'enthalpie H .

D4. 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.

D5. Établir que $Q = \xi \Delta_r H^\circ$ dans le cas présent.

D6. Dans quelle(s) condition(s) la température atteignable au cours de cette combustion (la *température de flamme*) est-elle maximale ?

D7. 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 stœchiométriques et on détaillera avec soin le raisonnement utilisé.

E / 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_0) et isotherme (à température $T_0 = 300$ K).

- E1.** Le dihydrogène joue-t-il le rôle d'oxydant ou de réducteur ? Écrire la demi-équation d'oxydoréduction associée.
- E2.** Le dioxygène joue-t-il le rôle d'oxydant ou de réducteur ? Écrire la demi-équation d'oxydoréduction associée.
- E3.** Quelle est la définition d'un potentiel thermodynamique et de l'enthalpie libre G ?
- E4.** Sous quelle condition l'enthalpie libre est-elle un potentiel thermodynamique ?

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

- E5.** En partant des premier et second principes de la thermodynamique, montrer que le travail électrique maximal fourni par la pile $-W'_{\max}$ vaut $-\xi \Delta_r G^0$.
- E6.** À quel cas correspond la limite $W' = W'_{\max}$?
- E7.** On donne $\Delta_r S^\circ \simeq -163 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Justifier le signe de cette quantité.
- E8.** Évaluer numériquement le travail maximal fourni par la réaction d'une mole de dihydrogène.

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.

- E9.** Comment est-il possible de *synthétiser* du dihydrogène de manière « verte », c'est-à-dire notamment sans produire de dioxyde de carbone ?
- E10.** Quelle est la principale limite à son utilisation massive comme vecteur d'énergie ?

DONNÉES

- Énergies de liaison :
 - $D_{H-H} = 436 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 - $D_{O=O} = 498 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 - $D_{H-O} = 463 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Capacités thermiques molaires à pression constante, supposées indépendantes de la température :
 - $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 34 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
 - $C_{p,m}(\text{H}_2_{(g)}) = C_{p,m}(\text{O}_2_{(g)}) = 29 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.