

Système : n moles de gaz parfait

Equation d'état : $PV = nRT$

Transformation : Cycle réversible

1- Relation

AB est une transformation adiabatique réversible pour un gaz parfait, on a la loi de Laplace :

$$P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma$$

2- Transformation AB

Adiabatique : $Q_{AB} = 0J$

Premier principe : $\Delta U = Q_{AB} + W_{AB} = W_{AB}$

Première loi de joule : $\Delta U = \frac{nR}{\gamma-1} (T_B - T_A) = W_{AB}$

Equation d'état : $W_{AB} = \frac{P_B V_B - P_A V_A}{\gamma-1}$

D'où
$$W_{AB} = \frac{P_A V_A}{\gamma-1} \left(\left(\frac{V_A}{V_B} \right)^{\gamma-1} - 1 \right)$$

3- Transformation BC

Isochore : $W_{BC} = 0J$

Premier principe : $\Delta U = Q_{BC} + W_{BC} = Q_{BC}$

Première loi de joule : $\Delta U = Q_{BC} = nC_{vm}(T_C - T_B)$

4- Transformation CD

Isobare : $Q_{CD} = \Delta H$

Deuxième loi de joule : $\Delta H = Q_{CD} = nC_{pm}(T_D - T_C)$

5- Transformation DE

Adiabatique : $Q_{DE} = 0J$

Transformation EA

Isochore on procède comme pour la transformation BC : $Q_{EA} = nC_{vm}(T_A - T_E)$

6- Le travail pour l'ensemble du cycle

Premier principe pour le cycle : $\Delta U = Q_T + W_T$

U fonction d'état donc $\Delta U = 0J$

Ainsi $W_T = -Q_T = -Q_{BC} - Q_{CD} - Q_{EA}$

Signe attendu

Le cycle dans le diagramme de Clapeyron est décrit dans le sens horaire, $W_T < 0$.

7- Le rendement

D'après la définition : $\eta = \frac{|W_T|}{Q_{>0}}$

Ainsi
$$\eta = \frac{Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{EA}}{Q_{BC} + Q_{CD}}$$

8- La température T_B

D'après 1 : $P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma$

Equation d'état : $T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$

D'où $T_B = T_A \cdot \alpha^{\gamma-1} = 825K$

9- La température T_C

BC transformation isochore.

Equation d'état : $\frac{V}{nR} = \frac{T_C}{P_C} = \frac{T_B}{P_B}$

D'où $T_C = T_A \cdot \alpha^{\gamma-1} \cdot \delta = 2063 K$

10- La température T_D

CD transformation isobare

$$\text{Equation d'état : } \frac{P}{nR} = \frac{T_C}{V_C} = \frac{T_D}{V_D}$$

$$\text{D'où } T_D = T_A \cdot \alpha^{\gamma-1} \cdot \delta \cdot \beta = 3713 \text{ K}$$

11- La température T_E

DE transformation adiabatique, on procède comme pour T_B

$$\text{On a donc } T_E = T_D \left(\frac{V_D}{V_E} \right)^{\gamma-1}$$

$$\text{Avec } V_E = V_A \text{ et } V_C = V_B \text{ on a } T_E = T_A \cdot \alpha^{\gamma-1} \cdot \delta \cdot \beta \cdot \left(\frac{V_D}{V_C} \frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1}$$

$$\text{D'où } T_E = T_A \cdot \beta^{\gamma} \cdot \delta = 1658 \text{ K}$$

12- Le rendement

A l'aide des résultats précédents :

$$\eta = 1 + \frac{Q_{EA}}{Q_{BC} + Q_{DC}}$$

$$\eta = 1 + \frac{C_{vm}(T_A - T_E)}{C_{vm}(T_C - T_B) + C_{pm}(T_D - T_C)}$$

$$\eta = 1 + \frac{1 - \beta^{\gamma} \delta}{\alpha^{\gamma-1} \delta - \alpha^{\gamma-1} + \frac{C_{pm}}{C_{vm}} (\alpha^{\gamma-1} \delta \beta - \alpha^{\gamma-1} \delta)}$$

$$\text{On retrouve bien : } \eta = 1 - \frac{\delta \beta^{\gamma} - 1}{\alpha^{\gamma-1} (\delta - 1 + \gamma \delta (\beta - 1))} = 61\%$$

13- Masse de carburant par cycle

Comme il y a deux tour moteur par cycle thermodynamique, on a alors une vitesse de 1000 cycles par minutes soit $6 \cdot 10^4$ cycles par heure.

Ainsi à une vitesse de 10 à km/h et pour 10 à km parcouru on a une consommation de 8 l pour $6 \cdot 10^4$ cycles.

Ainsi le volume de carburant par cycle est $v = 8 / (6 \cdot 10^4) \text{ L.cycle}^{-1} = 8 \cdot 10^{-7} / 6 \text{ m}^3/\text{cycle}$

$$\text{Soit une masse } m_c = \mu v = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{ kg.cycle}^{-1}$$

14- Transfert thermique durant la combustion

$$\text{On nous indique } P = \frac{\Delta H}{m_c}$$

$$\text{Donc } \Delta H = P m_c = 4,43 \text{ kJ.cycle}^{-1}$$

A- Chimie générale et structurale

A1. La famille du Lithium

Le lithium Li appartient à la famille des alcalins, comme le sodium Na et le potassium K.

A2- Le caractère réducteur

La famille des alcalins correspond à la première colonne du tableau périodique (sauf H) .

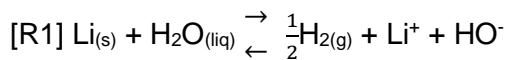
Ils ont donc pour configuration électronique fondamentale : [gaz rare] ns¹.

Ainsi en perdant un électron ils obtiennent la configuration électronique du gaz rare le plus proche :

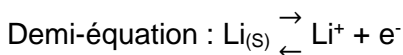
$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$: le lithium a un fort caractère réducteur.

B. Réactivité du lithium avec l'eau

B1- Demi-équations redox et potentiels

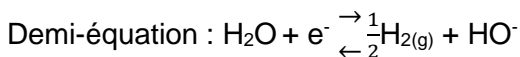


• Premier couple Li⁺/Li



$$\text{Potentiel : } E_1 = E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0 + 0,059 \log[\text{Li}^+]$$

• Deuxième couple H₂O/H₂



(En effet dans le bilan de la réaction celle-ci se fait en milieu basique)

$$\text{Potentiel : } E_2 = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(\text{g})}}^0 + 0,059 \log \frac{1}{P_{\text{H}_2}^{1/2}[\text{HO}^-]}$$

B2- La constante d'équilibre

A l'équilibre, les potentiels sont égaux, soit $E_1 = E_2$

$$\Rightarrow E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0 + 0,059 \log[\text{Li}^+] = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(\text{g})}}^0 + 0,059 \log \frac{1}{P_{\text{H}_2}^{1/2}[\text{HO}^-]}$$

$$\Rightarrow 0,059 \log P_{\text{H}_2}^{1/2}[\text{HO}^-][\text{Li}^+] = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(\text{g})}}^0 - E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0$$

$$\Rightarrow \boxed{0,059 \log K = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(\text{g})}}^0 - E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0}$$

$$\text{Connaissant } K^\circ \text{ et } E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2), \text{ on en déduit : } \boxed{E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0 = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(\text{g})}}^0 - 0,059 \cdot \log K = -1,05\text{V}}$$

• Comparaison avec le sodium

On trouve ici que $E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0 > E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0$ ce qui signifie que le pouvoir réducteur du le lithium est moins fort que celui du sodium.

Dans la classification périodique le lithium est au-dessus du sodium, plus on monte dans la classification périodique et plus l'électronégativité augmente donc plus le pouvoir oxydant augmente et par là même le pouvoir réducteur diminue.

B3- Comportement d'un autre alcalin vis-à-vis de l'eau

Expérience avec un morceau de sodium

On place un très petit morceau de sodium dans un cristallisateur rempli d'eau additionnée de quelques gouttes de phénolphtaléine. On observe une réaction violente. Le morceau de sodium restant se déplace à la surface de l'eau sous l'effet du dégagement gazeux de dihydrogène. L'eau devient rose, mettant en évidence la présence de OH^- .

C. Pile au lithium

C1- Les réactions d'électrode

On remarque $E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0 < E_{\text{MnO}_2/\text{MnO}(\text{OH})}^0$ ce qui justifie la polarité de la pile

Ainsi le lithium intervient en tant que réducteur et le manganèse en tant d'oxydant

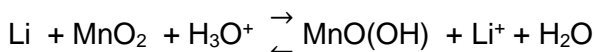
• Pour le lithium

Demi-équation : $\text{Li}_{(\text{s})} \xrightarrow{\quad} \text{Li}^+ + \text{e}^-$ On a une **oxydation** il s'agit de l'**anode**

• Pour le manganèse

Demi-équation : $\text{MnO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \xrightarrow{\quad} \text{MnO}(\text{OH})$ On a une **réduction** il s'agit de la **cathode**

• La réaction globale de la pile



• La fem

$$E = E_+ - E_- = E_{\text{MnO}_2/\text{MnO}(\text{OH})}^0 + 0,059 \log[\text{H}_3\text{O}^+] - E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0 - 0,059 \log[\text{Li}^+]$$

$$E = E_{\text{MnO}_2/\text{MnO}(\text{OH})}^0 - E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0 + 0,059 \log [\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{Li}^+]$$

• Choix de l'électrolyte

L'électrolyte ne peut pas être aqueux puisque l'eau est réduite par le lithium.

C2- Quantité de matière

• Quantité de Lithium

$$n_{\text{Li}} = \frac{m_{\text{Li}}}{M_{\text{Li}}} = 0,29 \text{ mol}$$

• Quantité d'électrons

Selon la demi-équation rédox une mole de lithium fait intervenir une mole d'électrons, la pile peut donc transférer **$n_e = 0,29 \text{ mole}$** d'électrons.

Cela correspond à une charge $Q = n_e \cdot F$ où F est le Faraday, c'est à dire la charge d'une mole d'électrons.

$$\text{Ainsi } Q = n_e \cdot F = 28 \cdot 10^3 \text{ C}$$

C3- Pile usée

La pile débite un courant de $I = 0,1 \text{ mA}$. On sait que $I = \frac{dq}{dt}$

Elle est usée quand le réactif limitant, ici le lithium, a été entièrement consommé.

D'où l'autonomie de la pile : $\Delta t = Q/I = 28 \cdot 10^7 \text{ s}$ soit **$\Delta t \approx 9 \text{ années}$** .