Exercice 1 : Exemples

On considère la réaction quantitative suivante effectuée à la température T_1 :

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O_{(g)}$$

a) On donne le tableau suivant des énergies de liaisons à la pression standard à une température T_1 (énergie pour rompre les liaisons). Déterminer le transfert thermique $Q^0(T_1) = \Delta H^0(T_1)$ mis en jeu pour la formation de 2 moles d'eau dans les conditions standards.

Énergie (kJ.mol⁻¹)	Liaison
436	H–H
415	H–C
463	H–O
345	C–C
615	C=C
804	C=O
498	O=O

Commenté [AM1]: Pour estimer $\Delta H^0(T_1)$ on distingue deux cas :
-On fournit de l'énergie pour rompre les liaisons
-On récupère de l'énergie lors de la formation de liaisons stables
Donc on peut faire le chemin suivant :
$2H_{2(g)} + O_{2(g)} = 4H + 2O = 2H_2O_{(g)}$
Les énergies données dans le tableau sont les énergies pour rompre
$\Delta H^0(T_1) = E_{rompues} - E_{formées}$

$$Q^0(T_1) = \Delta H^0(T_1) = 2E_{liaison(H-H)} + E_{liaison(O=O)} - 4E_{liaison(H-O)}$$

$$Q^0(T_1) = \Delta H^0(T_1) = -4 * 463 + 2 * 436 + 498 = -482kJ.mol^{-1}$$

b) On réalise cette transformation à une température $T_2 = T_1 + 100K$. On donne le cycle ci-dessous. On rappelle que l'enthalpie est une fonction d'état, exprimer $\Delta H^0(T_2)$ en fonction de $\Delta H^0(T_1)$ en supposant :

- Que toutes les espèces sont des gaz parfaits de capacité thermique molaire $C_{p,m} \approx 30J.K^{-1}mol^{-1}$.
- Que les réactions sont totales.
- Que le mélange réactionnel contient initialement 2 moles de dihydrogène et une mole de dioxygène

$$\left(2H_{2(g)} + O_{2(g)}\right)_{T_2} = \left(2H_2O_{(g)}\right)_{T_2}$$
$$\| \qquad\qquad \|$$
$$\left(2H_{2(g)} + O_{2(g)}\right)_{T_1} = \left(2H_2O_{(g)}\right)_{T_1}$$

On a donc : $Q^0(T_2) = Q^0(T_1) + 3C_{pm}(T_1 - T_2) + 2C_{p,m}(T_2 - T_1) = Q^0(T_1) + C_{p,m}(T_1 - T_2) = -447.K^{-1}mol^{-1}$

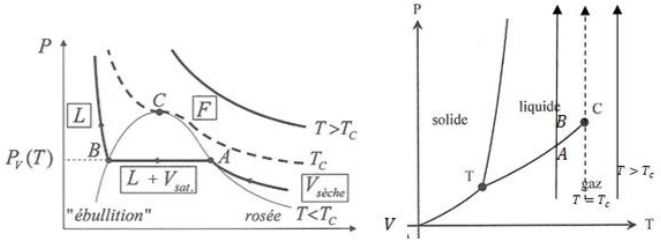
c) L'hypothèse d'Ellingham consiste à supposer que le transfert thermique mis en jeu lors d'une réaction ne dépend pas de la température de travail. Commenter.

Avec le calcul précédent, on voit bien que $\Delta H^0 \gg C_{pm}\Delta T$ et que l'on peut négliger l'effet de la température de travail. Avec les modèles de GP ou des phases condensées idéales, on pourra confirmer la faible influence de la température.

Exercice 2 : Rappels

Faire apparaître une transformation isotherme d'un gaz aboutissant à sa liquéfaction complète :

- Sur un diagramme de Clapeyron $P(V)$
- Sur un diagramme $P(T)$



A l'aide du diagramme $P(T)$, justifier qu'un changement d'état isotherme met en jeu un transfert thermique mesuré par l'enthalpie.

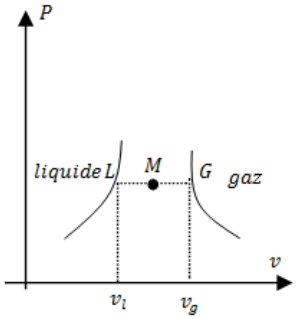
Un changement d'état isotherme est un changement d'état isobare, donc ΔH mesure le transfert thermique mis en jeu.

Exercice 3 : Règles des moments

Soit un échantillon diphasique de masse m comprtant une masse m_g sous forme gazeuse et m_l sous forme liquide. On note :

- $x_g = \frac{m_g}{m}$ la fraction massique en gaz
- $x_l = \frac{m_l}{m} = 1 - x_g$ la fraction massique en liquide

Montrer que les fractions massiques x_l et x_g associées au point figuratif M pour les 3 graphes suivants vérifient $x_l = \frac{MG}{LG}$ et $x_g = \frac{LM}{LG}$



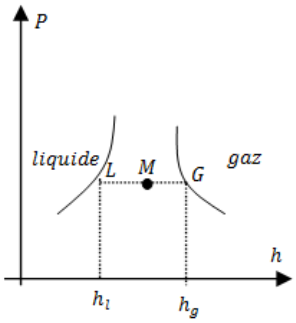
Soit v_l le volumique occupé par 1kg de liquide à T et P et v_g le volumique occupé par 1kg de gaz à T et P.

Donc le volume massique du point M est :

$$v_M = x_l v_l + (1 - x_l) v_g$$

$$x_l = \frac{v_M - v_g}{v_l - v_g} = \frac{MG}{LG}$$

$$x_g = \frac{LM}{LG}$$



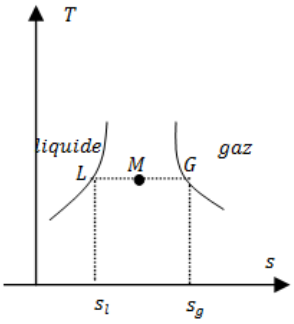
Soit h_l le niveau enthalpique de 1kg de liquide à T et P et h_g le niveau enthalpique de 1kg de gaz à T et P.

Donc l'enthalpie massique du point M est :

$$h_M = x_l h_l + (1 - x_l) h_g$$

$$x_l = \frac{h_M - h_g}{h_l - h_g} = \frac{MG}{LG}$$

$$x_g = \frac{LM}{LG}$$



Soit s_l l'entropie de 1kg de liquide à T et P et s_g l'entropie de 1kg de gaz à T et P.

Donc l'entropie massique du point M est :

$$s_M = x_l s_l + (1 - x_l) s_g$$

$$x_l = \frac{s_M - s_g}{s_l - s_g} = \frac{MG}{LG}$$

$$x_g = \frac{LM}{LG}$$