

Correction - Interrogation de cours n°11

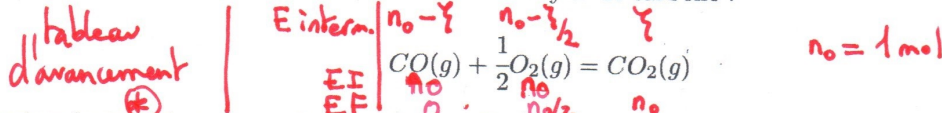
10,5

1 Application du premier principe de la thermodynamique à la transformation chimique (utilisation du polycopié de cours autorisée)

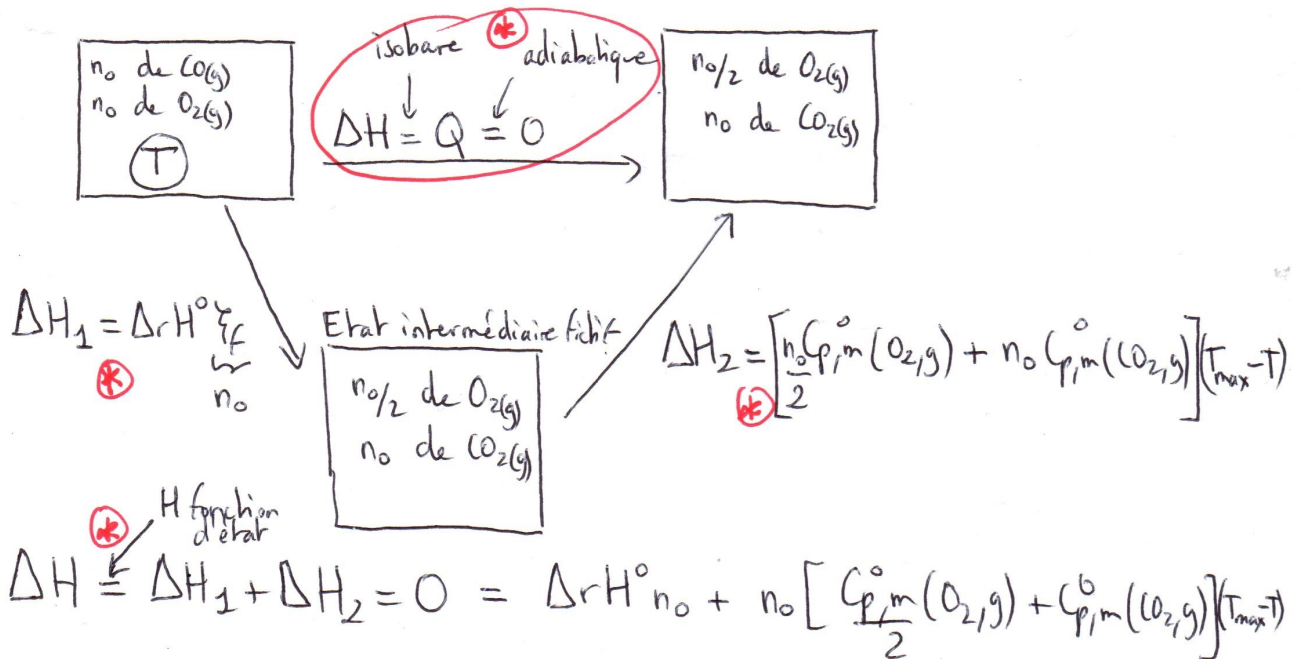
- Donner deux expressions qui permettent de définir  $\Delta_r H^\circ$ . Préciser son unité et l'interprétation de son signe.

$$\Delta_r H^\circ = \left( \frac{\partial H^\circ}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum \nu_i H_{m,i}^\circ \text{ en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \begin{cases} \Delta_r H^\circ > 0 \text{ endoth.} \\ \Delta_r H^\circ < 0 \text{ exoth.} \end{cases}$$

- On s'intéresse à la combustion isobare du monoxyde de carbone :



Déterminer la température maximale théorique  $T_{max}$  de cette combustion lorsque les réactifs sont pris en quantités équimolaires (1 mol de  $\text{O}_2$  et 1 mol de  $\text{CO}$ ). On supposera la combustion totale et suffisamment rapide pour qu'elle puisse être considérée comme adiabatique. On introduira toutes les grandeurs nécessaires et on se contentera de donner l'expression littérale de  $T_{max}$ .



$$\Rightarrow T_{max} = T - \frac{\Delta_r H^\circ}{\frac{C_{p,m}(O_2,g)}{2} + C_{p,m}(CO_2,g)}$$

Bonus si commentaire sur le signe car  $\Delta_r H^\circ < 0$  pour une combustion

## 2 Application du second principe de la thermodynamique à la transformation chimique

### 2 Application du second principe de la thermodynamique à la transformation chimique

- Définir l'enthalpie libre  $G$ . Montrer que  $G$  correspond au potentiel thermodynamique d'une réaction isotherme et isobare.  $\hookrightarrow T_0 \quad \hookrightarrow P_0$

$$G = U + PV - TS$$

1<sup>er</sup> principe:  $dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - P dV$

2<sup>nd</sup> principe:  $dS = \delta S_c + \delta S_e = \delta S_c + \frac{\delta Q}{T}$   
 isobare:  $P_{ext} = P_{int} = P_0$   
 isotherme:  $T_{contact} = T_0$

$$\left. \begin{aligned} dG &= d(U + PV - TS) = dU + P_0 dV - T_0 dS \\ &= \delta Q - P_0 dV + P_0 dV - T_0 (\delta S_c + \frac{\delta Q}{T_0}) \\ &= -T_0 \delta S_c \end{aligned} \right\} \text{ donc } G \text{ ne peut } \neq 0 \text{ que diminuer et il s'agit donc d'un potentiel thermo.}$$

- Donner sans démonstration l'expression de la 1<sup>ère</sup> identité thermodynamique. En déduire l'expression de la différentielle  $dG$  pour un système fermé de composition constante, puis pour un système fermé en réaction chimique. En déduire l'expression des dérivées partielles  $(\frac{\partial G}{\partial T})_{P, n_i}$  et  $(\frac{\partial G}{\partial P})_{T, n_i}$ .

1<sup>ère</sup> identité thermo:  $dU = T dS - P dV$  (système de composition constante)

donc  $dG = d[U + PV - TS] = dU + P dV + V dP - T dS - S dT = V dP - S dT$

2,5 or  $G(T, P) \Rightarrow dG = (\frac{\partial G}{\partial T})_P dT + (\frac{\partial G}{\partial P})_T dP$  et par identification:  $(\frac{\partial G}{\partial T})_P = -S$  et  $(\frac{\partial G}{\partial P})_T = V$   
 donc pour un système en réaction chimique:  $dG = -S dT + V dP + \sum_i (\frac{\partial G}{\partial n_i})_{T, P, n_j \neq i} dn_i = \sum_i \mu_i dn_i$

- Donner sans démonstration l'expression générale du potentiel chimique d'un composé chimique faisant intervenir l'activité chimique, puis celle du gaz parfait pur.

1  $\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$ . Dans le cas d'un gaz parfait pur:  $\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(\frac{P}{P_0})$