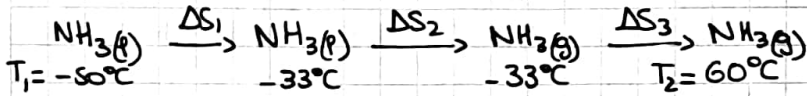
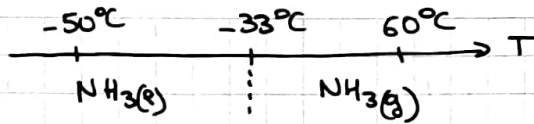


correction TD application du second principe à la réaction chimique.

I
exercice 1



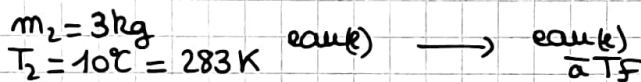
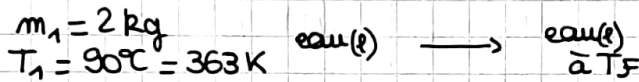
$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_{\text{vap}}} \frac{C_p(\text{NH}_3, \text{l})}{T} dT = C_p(\text{NH}_3, \text{l}) \ln\left(\frac{T_{\text{vap}}}{T_1}\right)$$

$$\Delta S_2 = \frac{L_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_{\text{vap}}}^{T_2} \frac{C_p(\text{NH}_3, \text{g})}{T} dT = C_p(\text{NH}_3, \text{g}) \ln\left(\frac{T_2}{T_{\text{vap}}}\right)$$

$$\Delta S = C_p(\text{NH}_3, \text{l}) \ln\left(\frac{T_{\text{vap}}}{T_1}\right) + \frac{L_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} + C_p(\text{NH}_3, \text{g}) \ln\left(\frac{T_2}{T_{\text{vap}}}\right) \quad \text{AN: } \Delta S = 272,5 \text{ J.K}^{-1}$$

exercice 2:



⊗ calcul de T_f

transfo adiabatique à Pste: $\Delta H = Q_p = 0$

H fonction extensive: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = m_1 C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l})(T_f - T_1) + m_2 C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l})(T_f - T_2)$

D'où

$$T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$$

$$\text{et } m_i = \frac{m_i}{M(\text{eau})}$$

$$T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$$

$$\text{AN: } T_f = 315 \text{ K}$$

⊗ calcul de la variation d'entropie

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_f} \frac{\delta Q_{\text{rev}1}}{T} + \int_{T_2}^{T_f} \frac{\delta Q_{\text{rev}2}}{T} = m_1 C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} + m_2 C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = \frac{m_1}{M_{\text{eau}}} C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right) + \frac{m_2}{M_{\text{eau}}} C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right) \quad \text{AN: } \Delta S = 8767 \text{ J.K}^{-1}$$

transfo adiabatique donc $\Delta_e S = 0$

$$\Delta_i S = \Delta S = 8767 \text{ J.K}^{-1}$$

exercice 3:

a) $dH = m C_m dT \Rightarrow \Delta H = m C_m \Delta T \quad \text{AN: } \Delta H = 52,6 \text{ kJ}$

$dS = m C_m \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = m C_m \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad \text{AN: } \Delta S = 166 \text{ J.K}^{-1}$

b) $dH = m C_m dT = m (A + BT) dT \Rightarrow \Delta H = mA\Delta T + \frac{mB}{2}(T_2^2 - T_1^2) \quad \text{AN: } \Delta H = 22,8 \text{ kJ}$

$dS = m C_m \frac{dT}{T} = m \left(\frac{A}{T} + B\right) dT \Rightarrow \Delta S = mA \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + mB\Delta T \quad \text{AN: } \Delta S = 72,0 \text{ J.K}^{-1}$

II

exercice 1:

(a) $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = v_m^* = \frac{RT}{P}$ (GP)

à T fixée $d\mu^* = \frac{RT}{P} dP$ ($\Rightarrow \Delta\mu^* = RT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$) AN: $d\mu^* = 2,48 \text{ J.mol}^{-1}$

(b) $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = v_m^* = \frac{M}{\rho}$ (liquide)

à T fixée $d\mu^* = \frac{M}{\rho} dP \Rightarrow \Delta\mu^* = \frac{M}{\rho} \Delta P$ AN: $\Delta\mu^* = 12,3 \text{ mJ.mol}^{-1}$

exercice 2:

(a) cf cours

(b) $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_P = -\Delta_m^*$ à $P = P^0$ $\mu^*(T_2, P^0) - \mu^*(T_1, P^0) = \int_{T_1}^{T_2} -\Delta_m^{*0} dT$

en supposant Δ_m^{*0} indépendant de T

$\mu^*(T_2) = \mu^*(T_1) - \Delta_m^{*0} (T_2 - T_1)$ AN: $\mu^*(T_2) = -560 \text{ kJ.mol}^{-1}$

III

exercice 1:

- 1) oui en augmentant T à $P < P_T$
- 2) oui en diminuant P à $T < T_T$
- 3) oui en augmentant T à $P > P_T$
- 4) oui en diminuant P à $T > T_T$
- 5) $P_{\text{glacière}} \approx P_{\text{atm}} \gg P_T$ la glace devient liquide en se réchauffant.
 $P_{\text{usage}} \ll P_T$ gazeuse (sublimation)

exercice 2

(10) $\mu^0(l) < \mu^0(g)$ le système n'est pas à l'équilibre
 évolution spontanée $\text{H}_2\text{O}(g) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$
 transf. totale : état final e mel d'eau liquide.

transfo isotherme isobare irréversible

$\Delta U = -P\Delta V + Q_P$ $\Delta S = \frac{Q_P}{T} + S_c$ donc $\Delta U + P\Delta V - T\Delta S = -TS_c$

$G = H - TS = U + PV - TS$ donc $\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S = -TS_c$

or $\Delta G = G_f - G_i = 2\mu^0(l) - [\mu^0(l) + \mu^0(g)] = \mu^0(l) - \mu^0(g)$ donc $S_c = \frac{\mu^0(l) - \mu^0(g)}{T}$

AN: $S_c = 28,9 \text{ J.K}^{-1} > 0$.

(20) $T_1 = 25^\circ\text{C}$ $T_2 = 100^\circ\text{C}$ $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -\Delta$ à $p = P^0$ $\frac{d\mu^0}{dT} = -\Delta^0$

$T_1 < T < T_{\text{vap}}$ $\mu^0(T) = -\Delta^0(l) (T - T_1)$ car $\mu^0(T_1) = 0 \text{ J.mol}^{-1}$

$T_{\text{vap}} < T < T_2$ $\mu^0(T) = \mu^0(T_{\text{vap}}) - \Delta^0(g) (T - T_{\text{vap}})$ μ^0 continue à T_{vap} .

AN: $T_1 < T < T_{\text{vap}}$ $\mu^0(T) = -152T + 45300$ (en J.mol^{-1})
 $T_{\text{vap}} < T < T_2$ $\mu^0(T) = -245T + 76180$ (en J.mol^{-1})

exercice 3:

1°) sur la courbe $P_{sat}(T)$, les 2 phases sont en équilibre: $\mu_f^*(T, P_{sat}) = \mu_g^*(T, P_{sat})$

$$\mu_f^*(T, P_{sat}) = \underbrace{\mu_f^*(T, p^0)}_{\mu_f^{*0}(T)}$$

$$\mu_g^*(T, P_{sat}) = \underbrace{\mu_g^*(T, p^0)}_{\mu_g^{*0}(T)} + RT \ln\left(\frac{P_{sat}}{p^0}\right)$$

Donc $\mu_f^{*0}(T) - \mu_g^{*0}(T) = RT \ln\left(\frac{P_{sat}}{p^0}\right)$

AN: $T = 400K$ $P_{sat} = 2,47 \text{ bar}$
 $\mu_f^{*0} - \mu_g^{*0} = 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

2°) $P > P_{sat} \rightarrow$ mélange hors équilibre

3°) $\mu_f^*(T, P) - \mu_g^*(T, P) = \mu_f^{*0}(T) - \mu_g^{*0}(T) - RT \ln\left(\frac{P}{p^0}\right)$

$\mu_f^*(T, P) - \mu_g^*(T, P) = RT \ln\left(\frac{P_{sat}}{P}\right)$

AN: $\mu_f^*(400K, P) - \mu_g^*(400K, P) = -650 \text{ J.mol}^{-1}$

$P_{sat} < P$ donc $\mu_f^* < \mu_g^*$: transformation spontanée dans le sens $H_2O(g) \rightarrow H_2O(l)$ jusqu'à $P = P_{sat}$.

exercice 4:

à l'équilibre $\mu_a = \mu_b$ d'où $d\mu_a = d\mu_b \Leftrightarrow n_{m,a}^* dP - \Delta_a^* dT = n_{m,b}^* dP - \Delta_b^* dT$

$\Leftrightarrow (\Delta_b^* - \Delta_a^*) dT = (n_{m,b}^* - n_{m,a}^*) dP$ soit $\Delta T = \frac{n_{m,b}^* - n_{m,a}^*}{\Delta_b^* - \Delta_a^*} \Delta P$ AN: $\Delta T = 0,14K$

IV

exercice 1

1°) pour un gaz: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{p^0}$ $P_{CO} = \frac{n_{CO} RT}{V}$ $P_{CO_2} = \frac{n_{CO_2} RT}{V}$

$\mu_{CO} = \mu_{CO}^0 + RT \ln\left(\frac{n_{CO} RT}{V p^0}\right)$

AN: $\mu_{CO} = -172,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\mu_{CO_2} = \mu_{CO_2}^0 + RT \ln\left(\frac{n_{CO_2} RT}{V p^0}\right)$

AN: $\mu_{CO_2} = -458,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

2°) $G = n_{CO} \mu_{CO} + n_{CO_2} \mu_{CO_2}$

AN: $G = -15,5 \text{ kJ}$

3°) le volume est doublé: \rightarrow pression totale divisée par 2
 \rightarrow pressions partielles divisées par 2

$G_f = n_{CO} \left[\mu_{CO}^0 + RT \ln\left(\frac{n_{CO} RT}{2V p^0}\right) \right] + n_{CO_2} \left[\mu_{CO_2}^0 + RT \ln\left(\frac{n_{CO_2} RT}{2V p^0}\right) \right]$

$\Delta G = G_f - G_i = n_{CO} RT \ln(1/2) + n_{CO_2} RT \ln(1/2) = -(n_{CO} + n_{CO_2}) RT \ln(2)$

AN: $\Delta G = -69,15 \text{ J} < 0$.

exercice 2

1°) a- $\mu_{ig}(EI) = \mu_{ig}^0 + RT \ln \frac{P}{p^0}$ $\mu_{ig}(EF) = \mu_{ig}^0 + RT \ln\left(\frac{m_i}{m_{tot}} \times \frac{P}{p^0}\right)$

b- $\Delta_{mélange} G = \sum_i m_i \mu_{ig}(EF) - \sum_i m_i \mu_{ig}(EI)$

$\Delta_{mélange} G = \sum_i m_i RT \ln\left(\frac{m_i}{m_{tot}}\right) < 0$

2° a. $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ b. $\Delta_{\text{mélange}} V = \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mélange}} G}{\partial P}\right)_T = 0$

→ mélange de GP à T et P cste se fait sans variation de volume.

3° $-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ $\Delta_{\text{mélange}} S = -\left(\frac{\partial \Delta_{\text{mélange}} G}{\partial T}\right)_P = -R \sum m_i \ln\left(\frac{m_i}{m_{\text{tot}}}\right) > 0$

création d'entropie car augmentation du désordre lors du mélange.

4° $\Delta_{\text{mélange}} H = \Delta_{\text{mélange}} G + T \Delta_{\text{mélange}} S = 0$ car isotherme/isobare.

5° AN $\Delta_{\text{mélange}} G = -1,24 \text{ kJ}$ $\Delta_{\text{mélange}} S = 4,16 \text{ J.K}^{-1}$

exercice 3

* avant mélange m_1 mol de $N_2(g)$ occupent $V_1 = 5L$ sous $P_1 = 2 \text{ bar}$ $T = 300K$
 m_2 mol de $O_2(g)$ - $V_1 = 5L$ sous $P_2 = 1 \text{ bar}$ $T = 300K$

$G_i = \sum m_i \mu_i = m_1 \mu_1 + m_2 \mu_2$
 $G_i = m_1 \mu_1^0 + m_2 \mu_2^0 + m_1 RT \ln\left(\frac{P_1}{P^0}\right) + m_2 RT \ln\left(\frac{P_2}{P^0}\right)$ $m_1 = \frac{P_1 V_1}{RT}$ $m_2 = \frac{P_2 V_2}{RT}$

après mélange $(m_1 + m_2)$ mol de $N_2(g) + O_2(g)$ occupent $V = 2V_1$ sous P

P_1' pression partielle de $N_2(g)$ dans le mélange $P_1' V = m_1 RT$
 P_2' - - - - - $O_2(g)$ - - - - - $P_2' V = m_2 RT$

$G_f = m_1 \mu_1^0 + m_2 \mu_2^0 + m_1 RT \ln\left(\frac{P_1'}{P^0}\right) + m_2 RT \ln\left(\frac{P_2'}{P^0}\right)$

$\Delta G = m_1 RT \ln\left(\frac{P_1'}{P_1}\right) + m_2 RT \ln\left(\frac{P_2'}{P_2}\right)$ $m_1 RT = P_1 V_1$ $m_2 RT = P_2 V_2$
 $\frac{P_1'}{P_1} = \frac{V_1}{V} = \frac{1}{2}$ $\frac{P_2'}{P_2} = \frac{V_1}{V} = \frac{1}{2}$

$\Delta G = P_1 V_1 \ln(1/2) + P_2 V_2 \ln(1/2)$

$\Delta G = -\ln(2) (P_1 V_1 + P_2 V_2)$ AN: $\Delta G = -1039,7 \text{ J}$

* $\Delta H = 0$ car GP et transfo à T cste.

* $\Delta G = \Delta H - T \Delta S \Leftrightarrow \Delta S = \frac{-\Delta G}{T}$ AN: $\Delta S = 3,47 \text{ J.K}^{-1} > 0$

transfo adiabatique irréversible $\Delta S = S_c > 0$
 création d'entropie (augmentation du désordre)