



EPREUVE N°2 THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

EX01 : (Question de cour / micro interrogation) 8point

Question 1:

U, H, G, F sont des fonctions d'état thermodynamique :
Démontrer l'identité suivantes

$$a) \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \quad b) \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad c) \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad d) \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

Question 2 :

L'expression du potentiel chimique est :

$$a) u_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} \quad b) u_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad c) u_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad d) u_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}}$$

Quelle sont les bonnes réponses ; justifie

Question 3 :

La relation définissant l'état d'équilibre d'un système ouvert à plusieurs constituants est :

$$a) \sum n_i du_{i(T,P)} = 0 \\ b) \sum u_{i(T,P)} dn_i = 0 \\ c) \sum u_{i(T,P)} dn_i = 0$$

Quelle sont les bonnes réponses ; justifie

EX02 (4point) :

On met 1kg d'eau liquide initialement à 27°C au contact d'une Source de chaleur (thermostat) à 87°C
L'eau se réchauffe jusqu'à 87°C

Calculer :

- L'entropie du système
- L'entropie échangée avec la source de chaleur
- L'entropie créée par le système
- La transformation est-elle spontanée (irréversible)

EX03 micro interrogation (8point)

Soit la réaction en phase gazeuse suivante : $C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightarrow C_2H_6O(g)$

On suppose que les gaz sont parfaits avec $R = 8.31 \text{ J/mol.K}$ on dispose des données thermochimiques suivantes à $T=298\text{K}$

	$C_2H_4(g)$	$H_2O(g)$	$C_2H_6O(g)$
$\Delta H^\circ_{f,298} \text{ (kJ/mol)}$	52.3	-241.8	-235.1
$S^\circ_{f,298} \text{ (J/mol.K)}$	220	189	283
$C_p \text{ (J/mol.K)}$	44	34	65

1) Calculer les grandeurs thermochimiques suivantes à $T=298 \text{ K}$

- la variation d'enthalpie $\Delta H^\circ_{R,298}$
- la variation d'énergie interne $\Delta U^\circ_{R,298}$
- la variation de l'entropie $\Delta S^\circ_{R,298}$
- la variation d'enthalpie libre $\Delta G^\circ_{R,298}$

2) calculer la variation d'enthalpie $\Delta H^\circ_{R,450}$ et la variation d'enthalpie libre $\Delta G^\circ_{R,450}$ sachant que la variation de l'entropie à 450K est égale à $\Delta S^\circ_{R,450} = -131.4 \text{ J/K}$

الحل النموذجي للامتحان الثاني في الديناميكا الحرارية 36م

المترين الاول :

ا) البرهان كما أن $(\frac{\partial u}{\partial s})_v = (\frac{\partial H}{\partial s})_p$

حسب المبدأ الأول للترموديناميك

$du = \delta q + \delta w = -pdv + Tds \dots (1)$

$H = u + pv$

$dH = du + pdv + vdp = -pdv + Tds + pdv + vdp$

$dH = vdp + Tds \dots (2)$

$F = u - TS \Rightarrow dF = du - Tds - sdT$

$dF = -pdv + Tds - Tds - sdT$

$dF = -pdv - sdT \dots (3)$

$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - Tds - sdT$

$dG = vdp + Tds - Tds - sdT$

$dG = vdp - sdT \dots (4)$

من خلال المعادلات السابقة

$u = f(v, s)$

$H = f(p, s)$

$F = f(v, T)$

$G = f(p, T)$

إذاً $du = (\frac{\partial u}{\partial v})_s dv + (\frac{\partial u}{\partial s})_v ds \dots (5)$

$dH = (\frac{\partial H}{\partial p})_s dp + (\frac{\partial H}{\partial s})_p ds \dots (6)$

$dF = (\frac{\partial F}{\partial v})_T dv + (\frac{\partial F}{\partial T})_v dT \dots (7)$

$dG = (\frac{\partial G}{\partial p})_T dp + (\frac{\partial G}{\partial T})_p dT \dots (8)$

لمقارنة (1) مع (5) نجد

$(\frac{\partial u}{\partial v})_s = -P ; (\frac{\partial u}{\partial s})_v = T$

لمقارنة (2) مع (6) نجد

$(\frac{\partial H}{\partial p})_s = v ; (\frac{\partial H}{\partial s})_p = T$

لمقارنة (3) مع (7) نجد

$(\frac{\partial F}{\partial v})_T = -P ; (\frac{\partial F}{\partial T})_v = -s$

لمقارنة (4) مع (8) نجد

$(\frac{\partial G}{\partial p})_T = v ; (\frac{\partial G}{\partial T})_p = -s$

من خلال المقارنات السابقة

$(\frac{\partial u}{\partial s})_v = (\frac{\partial H}{\partial s})_p = T$

$(\frac{\partial u}{\partial v})_s = (\frac{\partial F}{\partial v})_T = -P$

$(\frac{\partial H}{\partial p})_s = (\frac{\partial G}{\partial p})_T = v$

$(\frac{\partial F}{\partial T})_v = (\frac{\partial G}{\partial T})_p = -s$

حل السؤال رقم 2

حل السؤال الثاني :

كما (b) و (d)

البرهان : لدينا

$du = -pdv$

في النظام المفتوح

$u = f(v, s, n)$

$du = -pdv + Tds + \sum u_i dn_i \dots (1)$

$dH = vdp + Tds + \sum u_i dn_i \dots (2)$

$dF = -pdv - sdT + \sum u_i dn_i \dots (3)$

حل المرس 2

a) L'entropie du système

$$\Delta S_{\text{système}} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{nC dT}{T}$$

$$= nC \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = \frac{1000}{18} \ln \frac{360}{300} = 42,33 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = 42,33 \text{ J/K}$$

b) L'entropie échangée avec le Milieu exteneure

$$\Delta S_{\text{échangée}} = \frac{Q_{\text{irre}}}{T_{\text{source}}} = \frac{1}{T} nC \Delta T$$

$$= \frac{1}{T_f} nC (T_f - T_i)$$

$$\Delta S_{\text{échangée}} = \frac{1}{360} \cdot 4,18 \cdot \frac{1000}{18} (360 - 300)$$

$$\Delta S_{\text{échangée}} = 38,70 \text{ J/K}$$

c) Calcul L'entropie Créée

$$\Delta S_{\text{Créée}} = \Delta S_{\text{syst}} - \Delta S_{\text{échangée}}$$

$$= 42,33 - 38,7 = 3,63 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{Créée}} = 3,63 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{Créée}} > 0$$

إذن النظام
كيفية عفوية (Spontanée)

exp

تابع المرس الاول

$$dG = vdp - sdT + \sum u_i dn_i$$

في الحالات ①, ②, ③, ④

$$du = \sum u_i dn_i \text{ (v.s) cte}$$

$$u_i = \left(\frac{\partial u}{\partial n_i} \right)_{v.s, n_j \neq i}$$

$$dH = \sum u_i dn_i \text{ (p.s) cte}$$

$$u_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p.s, n_j \neq i}$$

$$dF = \sum u_i dn_i \text{ (v.T) cte}$$

$$u_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{v.T, n_j \neq i}$$

$$dG = \sum u_i dn_i \text{ (p.T) cte}$$

$$u_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p.T, n_j \neq i}$$

إذن في الحالة ①

المعروف في ② و ③

والنتيجة

الدالة التي تحتوي على متغيرات (p, T) في دوال الحالة هي (G) وتكتب بالشكل

$$dG = vdp - sdT + \sum u_i dn_i$$

في التوازن $dG = 0$

$$vdp - sdT + \sum u_i dn_i = 0$$

$$(p, T) \text{ cte} \Rightarrow$$

$$\sum u_i dn_i = 0$$

إذن الدالة في الحالة ① هي (G)

2) $\Delta H_{R, 400}^{\circ} = \Delta H_{R, 298}^{\circ} + \Delta C_p \times \Delta T$ (4)

6.9) $\Delta C_p = \sum n_i C_p(\text{produit}) - \sum n_i C_p(\text{réactif})$

$\Delta C_p = C_p(C_2H_6O, g) - [C_p(H_2O, g) + C_p(C_2H_4, g)]$

$\Delta C_p = 65 - (34 + 44) = -13 \text{ J/K}$

$\Delta C_p = -13 \text{ J/K}$

0.15) $\Delta H_{R, 400}^{\circ} = -47,6 \times 10^3 - 13 \text{ J/K} \times (400 - 298)$

$\Delta H_{R, 400}^{\circ} = -47,77 \text{ KJ}$

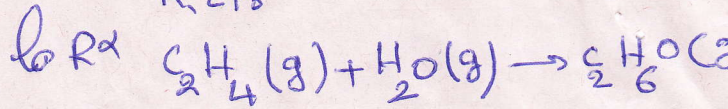
b) Calcul $\Delta G_{R, 400}^{\circ}$

1) $\Delta G_{R, 400}^{\circ} = \Delta H_{R, 400}^{\circ} - T \Delta S_{R, 400}^{\circ}$

$\Delta G_{R, 400}^{\circ} = -47,77 - [400 \times (-13,4) \times 10^{-3}]$

$\Delta G_{R, 400}^{\circ} = 11,56 \text{ KJ}$ (1)

1) a) calcule la variation d'enthalpie $\Delta H_{R, 298}^{\circ}$



0.1) $\Delta H_{R, 298}^{\circ} = \sum n_i \Delta H_f^{\circ}(\text{produit}) - \sum n_j \Delta H_f^{\circ}(\text{réactif})$

0.2) $\Delta H_{R, 298}^{\circ} = \Delta H_{f, 298}^{\circ}(C_2H_6O, g) - [\Delta H_{f, 298}^{\circ}(C_2H_4, g) + \Delta H_{f, 298}^{\circ}(H_2O, g)]$

d'après les données on trouve

0.25) $\Delta H_{f, 298}^{\circ} = -231,1 - [-241,8 + 0]$

$\Delta H_{f, 298}^{\circ} = -45,6 \text{ KJ}$

b) $H = U + pV \Rightarrow \Delta H^{\circ} = \Delta U^{\circ} + \Delta(pV)$
 $\Delta H_{R, 298}^{\circ} = \Delta U_{R, 298}^{\circ} + \Delta n(g) RT$ (0.5)

$\Delta U_{R, 298}^{\circ} = \Delta H_{R, 298}^{\circ} - \Delta n(g) RT$ (0.25)

$\Delta U_{R, 298}^{\circ} = -45,6 \times 10^3 - (-1) \times 8,31 \times 298$

$\Delta U_{R, 298}^{\circ} = -4600 + 2476,38$ (0.25)

$\Delta U_{R, 298}^{\circ} = -43,123 \text{ KJ}$

c) Calcul $\Delta S_{R, 298}^{\circ}$ (0.5) $\Delta S = \sum n_i S_i(\text{pro}) - \sum n_j S_j(\text{réactif})$

0.25) $\Delta S_{R, 298}^{\circ} = \Delta S_{f, 298}^{\circ}(C_2H_6O, g) - [\Delta S_{f, 298}^{\circ}(C_2H_4, g) + \Delta S_{f, 298}^{\circ}(H_2O, g)]$

$= 283 - 220 - 189$

$\Delta S_{R, 298}^{\circ} = -126 \text{ J/K}$ (0.25)

d) Calcul $\Delta G_{R, 298}^{\circ}$

0.15) $\Delta G_{R, 298}^{\circ} = \Delta H_{R, 298}^{\circ} - T \Delta S_{R, 298}^{\circ}$

0.15) $\Delta G_{R, 298}^{\circ} = -45,6 \times 10^3 - 298 \times (-126)$