

**THERMODYNAMIQUE
CHIMIQUE**

Mehmet Ali OTURAN
Marc ROBERT

Presses Universitaires de Grenoble
1997

La Collection Grenoble Sciences

La Collection Grenoble Sciences fut créée à l'Université Joseph Fourier avec un triple objectif :

- permettre d'offrir aux étudiants et usagers des ouvrages à des prix convenables,
- constituer une mémoire pour d'excellents documents qui restent souvent chez leurs auteurs,
- réaliser des ouvrages correspondant vraiment à un objectif clair, en contrepoint des ouvrages réalisés par rapport à tel ou tel programme plus ou moins officiel.

Certains documents sont publiés dans le seul cadre de l'Université Joseph Fourier. D'autres, destinés à un plus vaste public, sont sélectionnés par des referees, critiqués par un comité de lecture et édités dans cette collection spécifique des Presses Universitaires de Grenoble.

Directeur de la Collection Grenoble Sciences

Jean BORNAREL, Professeur à l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1

Comité de lecture de THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE :

M.A. BESSON, Professeur agrégé à l'Université de Marne la Vallée

A. COSSÉ-BARBI, Professeur à l'Université Denis Diderot - Paris 7

L. JULLIEN, Chargé de recherches à l'École normale supérieure de Paris

A. LE GORANDE, Professeur agrégé à l'École nationale supérieure de chimie de Rennes

A. TALLEC, Professeur à l'Université de Rennes 1

Déjà parus :

Chimie. Le minimum vital - J. Le Coarer

Mathématiques pour les sciences de la nature et de la vie - F. et J.P. Bertrandias

Endocrinologie. Fondements physiologiques - S. Idelman

Minimum Competence in Scientific English - J. Upjohn, S. Blattes et V. Jans

Introduction à la Mécanique statistique - E. Belorizky et W. Gorecki

Exercices corrigés d'Analyse (tomes 1 et 2) - D. Alibert

Bactéries et environnement. Adaptations physiologiques - J. Pelmont

La plongée sous-marine à l'air. L'adaptation de l'organisme et ses limites - P. Foster

Listening Comprehension for Scientific English - J. Upjohn

Electrochimie des solides - C. Déportes *et al.*

La Turbulence - M. Lesieur

Exercices et problèmes corrigés de Mécanique statistique - E. Belorizky et W. Gorecki

La symétrie en mathématiques, physique et chimie - J. Sivardière

La cavitation. Mécanismes physiques et aspects industriels - J.P. Franc *et al.*

L'Asie, source de sciences et de techniques - M. Soutif

Enzymes, catalyseurs du monde vivant - J. Pelmont

L'ergomotricité. Le corps, le travail et la santé - M. Gendrier

Introduction aux variétés différentielles - J. Lafontaine

Analyse numérique et équations différentielles - J.P. Demailly

Speaking Skills in Scientific English - J. Upjohn, M.H. Fries et D. Amadis

EXTRAITS

CHAPITRE 5

CRITÈRE D'ÉVOLUTION SPONTANÉE ENTHALPIE LIBRE – POTENTIEL CHIMIQUE

5.1 INTRODUCTION

Le deuxième principe de la thermodynamique définit un critère de spontanéité pour une transformation quelconque.

$\Delta S > 0$: transformation spontanée (irréversible)

$\Delta S = 0$: transformation réversible

Le terme d'entropie considéré est l'entropie de l'univers, qui doit prendre en compte la variation d'entropie du milieu extérieur ΔS_{ext} à côté de celle du système :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} \geq 0$$

Dans le cas des systèmes isolés, $\Delta S_{\text{ext}} = 0$ et donc $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}}$. Or, la plupart des systèmes qui intéressent le chimiste sont des systèmes non isolés échangeant de l'énergie avec l'extérieur. Le calcul d'entropie peut devenir alors très compliqué, notamment lorsque le milieu extérieur est composé de plusieurs sous-systèmes.

Il est donc nécessaire de trouver des critères d'évolution liés uniquement au système, c'est-à-dire indépendants de l'extérieur. On est ainsi amené à introduire deux fonctions thermodynamiques simples : l'énergie libre F et l'enthalpie libre G .

5.2 ÉVOLUTION À VOLUME CONSTANT : FONCTION ÉNERGIE LIBRE

5.2.1 L'ÉNERGIE LIBRE F , FONCTION D'ÉTAT critère d'évolution spontanée à T et V constants

Soit un système subissant une transformation à volume V constant et à température T constante (on supposera également que la seule forme de travail mise en jeu est le travail des forces de pression) :

$$dU_{\text{sys}} = \delta Q_{\text{sys}} + \delta W_{\text{sys}} = \delta Q_{\text{sys}} \quad \text{car} \quad \delta W_{\text{sys}} = -P_{\text{ext}} dV = 0$$

D'après le deuxième principe :

$$dS_{\text{univ}} = dS_{\text{sys}} + dS_{\text{ext}} \geq 0 \quad \text{et} \quad dS_{\text{ext}} = \frac{\delta Q_{\text{ext}}}{T} = -\frac{\delta Q_{\text{sys}}}{T} = -\frac{dU_{\text{sys}}}{T}$$

d'où :

$$\begin{aligned} dS_{\text{sys}} - \frac{dU_{\text{sys}}}{T} &\geq 0 \\ dU_{\text{sys}} - TdS_{\text{sys}} &\leq 0 \\ \mathbf{d(U - TS)_{\text{sys}} \leq 0} \end{aligned} \quad (5.1)$$

On définit alors par $(U - TS)$ une nouvelle fonction appelée **énergie libre** (ou **fonction de Helmholtz**) et notée F .

L'énergie libre F est une fonction d'état car elle est définie à partir de deux fonctions d'état et une variable d'état. Elle fournit un critère d'évolution spontanée (à T et V constants) indépendant du milieu extérieur :

$$\mathbf{dF \leq 0}$$

ou $\mathbf{\Delta F \leq 0}$ (pour une transformation finie)

5.2.2 INTERPRÉTATION PHYSIQUE DE LA FONCTION F

Soit un système évoluant à V et T constants. La variation élémentaire dF de la fonction F s'écrit :

$$dF = \delta Q + \Sigma(\delta W) - TdS - SdT \quad (5.2)$$

Le terme $\Sigma(\delta W)$ représente la somme des différentes formes de travail effectué ou reçu par le système. Le système peut échanger avec le milieu extérieur, outre le travail mécanique des forces de pression W_p , une autre forme de travail dit **utile** (ou **utilisable**) et noté W' comme par exemple le travail électrique : $W_{\text{el}} = q.E$.

$$\Sigma \delta W = -P_{\text{ext}} dV + \delta W'$$

soit :

$$\begin{aligned} dF &= \delta Q - P_{\text{ext}} dV + \delta W' - TdS - SdT \\ dF &= \delta Q - TdS + \delta W' \quad \text{car } dT = dV = 0 \end{aligned} \quad (5.3)$$

Pour une transformation **réversible** :

$$\mathbf{dF = \delta W'} \quad \text{ou} \quad \mathbf{dF = 0} \quad \text{si } \delta W' = 0 \quad (5.4)$$

Pour une transformation **irréversible** (spontanée) :

$$\begin{aligned} dF &= \delta W' + (\delta Q_{\text{irr\u00e9v}} - TdS) \quad \text{et} \quad \delta Q_{\text{irr\u00e9v}} \leq TdS = \delta Q_{\text{r\u00e9v}} \\ \mathbf{dF < \delta W'} \quad \text{ou} \quad \mathbf{dF < 0} \quad \text{si } \delta W' = 0 \end{aligned} \quad (5.5)$$

Lors d'une transformation spontan\u00e9e isotherme effectu\u00e9e \u00e0 volume constant, la variation d'\u00e9nergie libre ΔF du syst\u00e8me est inf\u00e9rieure au travail utile W' effectu\u00e9 et n\u00e9gative en absence de travail W' .

Les réactions chimiques ont plus souvent lieu à pression constante qu'à volume constant. Par conséquent, la fonction énergie libre a moins d'importance, en chimie, que la fonction enthalpie libre qui va nous permettre de définir un critère d'évolution spontanée à pression constante.

5.3 ÉVOLUTION À PRESSION CONSTANTE : ENTHALPIE LIBRE

5.3.1 L'ENTHALPIE LIBRE G , FONCTION D'ÉTAT critère d'évolution spontanée à T et P constantes

Soit un système évoluant à pression constante et n'échangeant aucune autre forme de travail que le travail des forces de pression. La chaleur échangée avec le milieu extérieur par le système est égale à ΔH_{sys} . La chaleur élémentaire reçue ou fournie par le milieu extérieur sera donc :

$$\delta Q_{\text{ext}} = dH_{\text{ext}} = -dH_{\text{sys}}$$

La condition de spontanéité s'écrit :

$$dS_{\text{univ}} = dS_{\text{sys}} + dS_{\text{ext}} = dS_{\text{sys}} + \frac{dH_{\text{ext}}}{T} = dS_{\text{sys}} - \frac{dH_{\text{sys}}}{T} \geq 0$$

$$dH_{\text{sys}} - TdS_{\text{sys}} \leq 0$$

$$d(H - TS)_{\text{sys}} \leq 0$$

en posant :

$$G = H - TS \quad (5.6)$$

on obtient une nouvelle fonction définissant une condition d'évolution spontanée liée seulement aux caractéristiques du système étudié :

$$dG_{\text{sys}} \leq 0 \quad (5.7)$$

Cette nouvelle fonction est appelée **enthalpie libre** ou encore **fonction de Gibbs** et notée G . L'enthalpie libre G est par construction une fonction d'état. On peut donc écrire, pour une transformation finie effectuée à température constante :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.8)$$

L'enthalpie libre est ainsi définie de telle façon que sa variation dG ou ΔG (pour une transformation finie) soit négative au cours d'une transformation spontanée. Cette fonction possède donc le caractère *d'un potentiel qui ne peut que diminuer vers une valeur minimale* pour une transformation spontanée.

La condition d'évolution spontanée d'un système à pression et température constantes est la diminution de son enthalpie libre. Lorsque cette diminution est maximale le système atteint un état d'équilibre.

Remarque

On peut remplacer, dans l'expression $G = H - TS$, la fonction enthalpie par son expression $H = U + PV$. Il vient alors :

$$G = U + PV - TS = (U - TS) + PV = F + PV$$

D'où l'analogie existant entre les expressions $H = U + PV$ et $G = F + PV$ et le nom d'enthalpie libre choisi pour la fonction G .

5.3.2 INTERPRÉTATION PHYSIQUE DE LA FONCTION G

On considère un système évoluant de façon monotherme et monobare, et échangeant avec le milieu extérieur, outre le travail mécanique des forces de pression W_p , une autre forme de travail dit **travail utile** (travail électrique par exemple) noté W' . La fonction G s'écrit :

$$G = H - TS = U + PV - TS = (Q + W) + PV - TS$$

$$dG = \delta Q + \delta W_p + \delta W' + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$\delta W_p = -PdV$$

$$\text{Il vient :} \quad dG = \delta Q + \delta W' + VdP - TdS - SdT \quad (5.9 \text{ a})$$

Pour une transformation monotherme ($dT = 0$) et monobare ($dP = 0$) :

$$dG = \delta Q + \delta W' - TdS \quad (5.9 \text{ b})$$

5.3.2.1 Notion de travail (ou énergie) utilisable

Le travail échangé par un système avec l'extérieur au cours d'une transformation n'est pas limité au seul travail mécanique (dû aux variations de son volume). Le système peut fournir ou recevoir du travail sous d'autres formes. C'est le cas, par exemple, d'une pile électrochimique ou d'une cellule d'électrolyse. Une pile fournit du travail sous forme d'énergie électrique par réalisation d'une réaction thermodynamiquement spontanée tandis qu'une cellule d'électrolyse reçoit du travail (énergie) électrique pour pouvoir réaliser la réaction inverse.

Considérons la réduction électrochimique de l'acide chlorhydrique HCl en solution aqueuse dans une cellule électrochimique :



Le système chimique considéré reçoit du travail électrique ($W_{el} = nF\Delta E$) et produit du travail mécanique ($W_{mec} = -P_{ext} dV$).

Les fonctions F et G ont une relation directe avec le travail global échangé par le système avec l'extérieur. A température T constante, la variation d'énergie interne exprimée en fonction de F ou G s'écrit :

$$\Delta U = \Delta F + T \Delta S = (\Delta G - P \Delta V) + T \Delta S$$

La quantité de chaleur $T \Delta S = T(Q/T) = Q$ dans ces deux expressions est une énergie non utilisable. Ainsi la quantité de chaleur reçue ou produite par un système au cours d'une transformation chimique (une réaction d'oxydoréduction par exemple) augmente ou diminue la température du système. Cette énergie, qui est généralement perdue dans l'air au cours de refroidissement du système, représente une quantité d'énergie non récupérable.

Par contre, les termes ΔF ou $\Delta G - P \Delta V$ représentent le travail total échangé avec l'extérieur.

$$\Sigma (\delta W) = \Delta F = W' \quad (\text{à volume constant})$$

$$\Sigma (\delta W) = \Delta G - P \Delta V = \Delta G + W_P \quad (\text{à pression constante})$$

Ce qui signifie que ΔF et ΔG représentent le travail non mécanique W' (travail électrique dans le cas d'une pile par exemple), c'est-à-dire une quantité d'énergie utilisable. Il s'agit du *travail maximal* ou de l'*énergie maximale* utilisable produit par un système à V constant ou à P constante.

Le critère d'évolution spontanée étant :

$$\Delta F \leq W' \quad \text{ou} \quad \Delta G \leq W'$$

le travail maximal utilisable ne peut être obtenu que pour une transformation réversible. Il est toujours inférieur à la valeur de ΔF ou ΔG pour des transformations irréversibles (c'est-à-dire spontanées). Le travail à fournir à un système est maximal dans le cas d'une transformation irréversible.

Étant donné que les transformations réelles sont irréversibles, on constate que l'on est toujours perdant : le travail utilisable ou récupérable est minimal, le travail à fournir est maximal.

5.3.2.2 Pour une transformation réversible :

$$\delta Q = \delta Q_{\text{rév}} = T dS$$

soit :

$$dG = \delta W'$$

$$G_{(\text{EF})} - G_{(\text{EI})} = W'$$

La variation d'enthalpie libre au cours d'une transformation réversible est égale au travail utile (énergie échangée avec l'extérieur sous une forme autre que l'énergie thermique et le travail mécanique). Lorsqu'aucun travail autre que le travail mécanique n'est effectué : $\Delta G = 0$.

5.3.2.3 Pour une transformation irréversible :

$$\delta Q = \delta Q_{\text{irrév}}$$

$$dG = \delta W' + \delta Q_{\text{irrév}} - T dS = \delta W' + \delta (Q_{\text{irrév}} - Q_{\text{rév}})$$

or :

$$\delta(Q_{\text{irrév}} - Q_{\text{rév}}) = -T dS_{\text{univ}} = -\delta S_i < 0 \quad (\text{voir chap. 4, rel. 4.2.a})$$

$$dG = \delta W' - T dS_{\text{univ}}$$

$$dG < \delta W' \quad (5.10)$$

La variation d'enthalpie libre au cours d'une transformation irréversible est inférieure au travail utile effectué par le système considéré.

Lorsqu'aucun travail autre que mécanique n'est effectué :

$$\Delta G < 0$$

On retrouve la condition d'évolution spontanée telle qu'elle a été définie en 5.3.1.

Remarques

- ◆ Dans l'inégalité : $dG < \delta W'$, dG peut-être positive ou négative. Or :

$$\delta W' = dG + T \delta S_i$$

⇒ si $dG > 0$: une partie de l'énergie reçue par le système est acquise sous forme d'enthalpie libre, le reste sert à augmenter l'entropie.

⇒ si $dG < 0$: l'expression $\delta W' = dG + T \delta S_i$ impose que $T \delta S_i > \delta W'$. La totalité de l'énergie reçue et une partie de l'enthalpie libre du système sont dégradées au cours de la transformation par création d'entropie.

- ◆ Dans le cas d'une transformation quelconque (non monotherme, non monobare et avec échange d'un travail utile), la relation (5.9 a) devient :

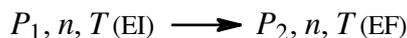
$$dG - V dP + S dT = \delta Q + \delta W' - T dS$$

Et la condition d'évolution spontanée s'écrit :

$$dG - V dP + S dT < \delta W' \quad (5.11)$$

5.4 VARIATION D'ENTHALPIE LIBRE EN L'ABSENCE DE RÉACTION CHIMIQUE

Considérons la transformation isotherme de n moles d'un gaz parfait :



5.4.1 VARIATION AVEC LA PRESSION À TEMPÉRATURE CONSTANTE

Nous avons déjà démontré (voir relation 5.9a) que pour une transformation thermomécanique réversible ($\delta W' = 0$) :

$$dG = \delta Q + V dP - T dS - S dT$$

Comme $\delta Q = \delta Q_{\text{rév}} = T dS$:

$$dG = V dP - S dT \quad (5.12)$$

A température constante :

$$dG = V dP \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

d'où :

$$\int_{\text{EI}}^{\text{EF}} dG = \int_{P_1}^{P_2} V dP \quad \text{avec} \quad V = \frac{nRT}{P}$$

$$\Delta G_T = G_{(\text{EF})} - G_{(\text{EI})} = G_{T,P_2} - G_{T,P_1} = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$\Delta G_T = nRT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (5.13)$$

Lorsque l'état initial (EI) est un état standard, on a :

$$P_I = P^0 = 1 \text{ bar} \quad \text{et on écrit} \quad G_{\text{EI},T} = G_T^0$$

$$\Delta G_T = G_{T,P} - G_T^0 = nRT \ln P$$

$$G_{T,P} = G_T^0 + nRT \ln P \quad (5.14)$$

$G_{T,P}$: enthalpie libre de n moles de gaz parfait à la température T sous la pression P .

G_T^0 : enthalpie libre de n moles de gaz parfait dans les conditions standard à la température T .

Exercice d'application 5.1

Calculer la variation d'enthalpie libre lors de la compression d'une mole d'un gaz parfait à 298K de 1atm à 5atm.

D'après la relation (5.13):

$$\Delta G_T = G_{T,P_2} - G_{T,P_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{298} &= (8,314)(298) \ln \frac{5(1,013)}{1(1,013)} \\ &= 4,02 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$\Delta G_T > 0$: la compression d'un gaz n'est jamais spontanée. Par contre la détente du gaz comprimé serait spontanée.

$$\Delta G_T(5 \text{ atm} \rightarrow 1 \text{ atm}) = G_{T,P_1} - G_{T,P_2} = nRT \ln \left(\frac{1}{5} \right) = -4,02 \text{ kJ} < 0$$

EXERCICES

5.1 Compression d'un gaz

Une mole d'un gaz parfait se trouvant initialement dans les conditions standard évolue de façon isotherme et réversible vers un état final pour lequel la pression du gaz prend la valeur de 0,1 bar.

Calculer la variation d'entropie ΔS et d'enthalpie libre ΔG associées à cette transformation.

5.2 Congélation de l'eau surfondue

a - Calculer la variation d'entropie et la variation d'enthalpie libre accompagnant la congélation de 10 g d'eau à 0°C sous une pression de 1 bar.

b - L'eau liquide peut exister à une température inférieure à 0°C en état de surfusion. Cet état est instable et peut disparaître à la moindre perturbation par congélation spontanée et irréversible.

1 - Calculer la variation d'entropie lors de la congélation de 10 g d'eau surfondue à -10°C.

2 - Calculer la variation d'enthalpie libre pour la même transformation.

3 - Que peut-on en conclure quant à la nature de cette transformation ?

4 - Quelle est la valeur numérique de la création irréversible d'entropie ?

Données : $C_p^0(\text{H}_2\text{O})_{\text{liq}} = 75,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $C_p^0(\text{H}_2\text{O})_{\text{solide}} = 37,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta_r H_{\text{fus},273}^0 = 6,02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta_r H_{\text{fus},263}^0 = 5,654 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

5.3 Dissolution du nitrate de potassium (KNO₃) dans l'eau

a - Calculer l'enthalpie standard de dissolution $\Delta_r H_{\text{dissol}}^0$ de KNO₃ solide dans l'eau à 298 K :



b - La valeur positive de $\Delta_r H_{\text{dissol}}^0$ signifie que la réaction de dissolution est énergétiquement défavorable. Cependant la dissolution de KNO₃ (s) dans l'eau est spontanée.

Discuter le facteur qui rend spontanée cette réaction en rappelant la condition de spontanéité pour une réaction chimique.

c - Quelle valeur minimale doit prendre $\Delta_r S_{\text{dissol}}^0$ pour que la dissolution de KNO₃ (s) dans l'eau soit spontanée à 298 K ?

d - Calculer alors la variation d'entropie standard de réaction accompagnant la dissolution de KNO₃ (s) dans l'eau à 298 K.

Données :	KNO ₃ (s)	K ⁺ _{aq}	NO ₃ ⁻ _{aq}
$\Delta_r H_f^0,298$ (kJ · mol ⁻¹):	- 496,5	- 252,4	- 207,0
$\Delta_r G_f^0,298$ (kJ · mol ⁻¹):	- 393,0	- 283,2	- 111,0

5.4 La combustion d'une mole d'urée solide, dans les conditions standard, libère 633,1 kJ à 25°C :



Connaissant l'enthalpie libre standard de réaction de formation de l'urée solide à partir de $\text{CO}_2 (\text{g})$ et $\text{NH}_3 (\text{g})$:



$$\Delta_r G_{298}^0 = 1,197 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

calculer l'entropie molaire standard S_{298}^0 de l'urée solide.

Données :	$\text{NH}_3 (\text{g})$	$\text{CO}_2 (\text{g})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$
$S_{298}^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$:	192,5	213,7	70,2
$\Delta_r H_{f,298}^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$:	-48,0	-393,1	-285,6

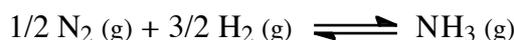
5.5 Enthalpie libre de réaction

Calculer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$ accompagnant la réaction suivante à 298 K :



Données :	$\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s})$	$\text{COCl}_2 (\text{g})$	$\text{CO}_2 (\text{g})$	$\text{AlCl}_3 (\text{s})$
$-\Delta_r H_{f,298}^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$:	1669,8	233,0	393,1	695,4
$S_{298}^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$:	51,0	298,2	213,6	167,4

5.6 La réaction de synthèse de l'ammoniac est :



a - Calculer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$ à 25°C et à 500°C.

b - Commenter les résultats obtenus.

c - Calculer la chaleur dégagée ou absorbée par la synthèse de 1 m³ de $\text{NH}_3 (\text{g})$ à 500°C, sous une pression de 1 bar.

Données :	$\Delta_r H_{f,298}^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_{298}^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_p^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{N}_2 (\text{g})$:	-	191,7	$28,6 + 3,8 \cdot 10^{-3} T$
$\text{H}_2 (\text{g})$:	-	130,6	$27,3 + 3,3 \cdot 10^{-3} T$
$\text{NH}_3 (\text{g})$:	-48,2	192,5	$29,8 + 2,5 \cdot 10^{-2} T$

5.7 Potentiel chimique

Le potentiel chimique est le même quelle que soit la fonction d'état à partir de laquelle on le définit.

Démontrer, par exemple, l'égalité du potentiel chimique défini à partir des fonctions G et U :

$$\mu_i(G) = \mu_i(U)$$

5.8 Activité d'un solide ou d'un liquide pur

Calculer l'activité de l'argent métallique et celle de l'eau liquide à 25°C sous une pression $P = 10$ bar.

Commenter les résultats obtenus.

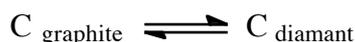
Données :	Densité (à 25°C)	Masse molaire (g . mol ⁻¹)
Ag (s) :	10,5	107,87
H ₂ O (l) :	0,997	18,00

5.9 Formes allotropiques du carbone

Le carbone existe sous deux variétés allotropiques : graphite et diamant. Les données thermodynamiques relatives à ces deux formes allotropiques sont regroupées dans le tableau suivant :

	$\Delta_r H_{f,298}^0$ (kJ . mol ⁻¹)	S_{298}^0 (J . K ⁻¹ . mol ⁻¹)	V_{mol} (mL . mol ⁻¹)
C _{diamant} :	1,88	2,43	3,42
C _{graphite} :		5,69	5,30

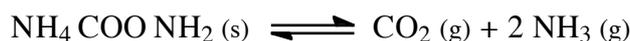
a - Calculer la variation d'enthalpie libre standard à 298 K de la transformation :



Cette transformation est-elle thermodynamiquement possible dans les conditions standard ?

b - Quelle est la pression minimale nécessaire pour effectuer cette transformation à 298 K ? Quelle vaudrait alors l'activité du diamant ? Commenter.

5.10 Le carbamate d'ammonium se décompose en CO₂ et NH₃ :



a - Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction de décomposition du carbamate d'ammonium à 25°C.

b - Calculer ensuite l'enthalpie libre de réaction à 25°C et sous la pression atmosphérique, sachant que la proportion molaire de CO₂ (g) dans l'air est de 0,03% et celle de NH₃ (g) négligeable.

c - Le carbamate d'ammonium est-il un composé stable dans l'air à 25°C ?

Données : Tableau 5.2

$$\Delta_r G_{f,298}^U \text{ du carbamate d'ammonium : } -458,0 \text{ kJ . mol}^{-1}$$

ÉLÉMENTS DE RÉPONSE

5.1 $\Delta S = 19,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Delta G = 5,23 \text{ kJ}$

5.2 a - $\Delta S_{273}^0 = -12,26 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta G_{273}^0 = 0 \text{ J}$

b - $\Delta S_{263}^0 = -11,50 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta G_{263}^0 = -99,94 \text{ J}$

$\Delta S_{\text{univ}} = 0,43 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

5.3 a - $\Delta_r H_{298}^0 = 37,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

c - $\Delta_r S_{298}^0 \geq 124,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

d - $\Delta_r S_{298}^0 = 128,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

5.4 $S_{\text{urée}, 298}^0 = 98,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

5.5 $\Delta_r G_{298}^0 = -210,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

5.6 a - $\Delta_r G_{298}^0 = -16,45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_{773}^0 = +37,15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

c - -816 kJ

5.8 a - $a_{(\text{Ag})} = 1,004$

b - $a_{(\text{H}_2\text{O})_1} = 1,006$

5.9 a - $\Delta_r G_{298}^0 = -2,85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

b - $P = 15160 \text{ bar}$

$a_{(\text{diam})} = 8,11$

5.10 a - $\Delta_r G_{298}^0 = 30,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

b - $\Delta_r G_{298}^0 = -1,03 \cdot 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

c - Non