

Série N°4 (Entropie - Enthalpie libre de Gibbs)

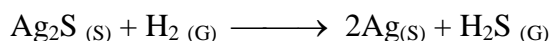
Ex 1 : Calculer l'entropie absolue du méthane à 1000K, si son entropie standard à 298 K est de 44,50cal/mole K.

La capacité calorifique de CH₄ dans l'intervalle de température 298K-1000K est donnée par l'équation suivante : $C_p = 4,17 + 14,45 \cdot 10^{-3}T$ cal/mole K.

Ex 2 : Calculer la variation d'entropie d'une mole de NaCl au cours du chauffage de 298K à 1093K.

Données : L'enthalpie de fusion de NaCl est : $\Delta H_f = 7227$ cal/mol ; $T_{\text{fusion}}(\text{NaCl}) = 1075\text{K}$; $C_p(\text{NaCl solide}) = 12,13$ cal/mole K et $C_p(\text{NaCl liquide}) = 13,52$ cal/mole K.

EX 3. 1- Déterminer l'enthalpie standard de Gibbs de la réaction suivante :



2- Calculer la variation d'enthalpie libre ΔG de la réaction à 1000K. Interpréter vos résultats.

Les données sont résumées dans le tableau suivant :

Corps	ΔH°_{298} (cal/mole)	S°_{298} (cal/mole K)	C_p (cal/mole K)
$\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$	- 7600	34.5	10.1
$\text{Ag}_{(s)}$	0	10.2	5.1
$\text{H}_2_{(g)}$	0	31.2	6.5
$\text{H}_2\text{S}_{(g)}$	- 4800	49.1	7.0

Corrigé de la série Série N°4**Ex 1 :** L'entropie absolue du méthane à 1000K est donnée par la relation :

$$\Delta S = S_{1000} - S_{298} = \int_{298}^{1000} C_p dT/T ; \quad C_p = 4.17 + 14.45 \cdot 10^{-3} T \text{ (cal/mol.K)}$$

$$C_p = a + b.T \quad \text{avec : } a = 4.17 ; b = 14.45 \cdot 10^{-3}$$

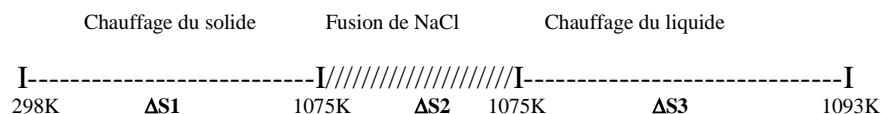
$$\Delta S = \int_{298}^{1000} (a + bT) dT/T = \int_{298}^{1000} \left(\frac{a}{T} + b\right) dT = \int_{298}^{1000} \frac{a}{T} dT + \int_{298}^{1000} b dT$$

$$S_{1000} = S_{298} + [a \ln T + bT]_{298 \rightarrow 1000}$$

$$S_{1000} = S_{298} + [a \ln T + bT]$$

$$S_{1000} = 44.50 + 4.17 \ln (1000/298) + 14.45 \cdot 10^{-3}(1000-298)$$

$$\underline{S_{1000} = 59.67 \text{ cal/mol.K}}$$

Ex 2. Calcul de ΔS du Chauffage d'une mole de NaCl de 298 à 1000K :

$$\Delta S = S_{1093} - S_{298} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\Delta S_1 = \int_{298}^{1075} C_p \text{ NaCl (solide)} \frac{dT}{T} = C_p \text{ NaCl (solide)} \ln \left(\frac{T_f}{T_0} \right)$$

$$= 12.13 \ln \left(\frac{1075}{298} \right) = 12.13 \times 1.28$$

$$\Delta S_1 = 15.56 \text{ cal/mole K}$$

$$\Delta S_2 = \left(\frac{\Delta H_{\text{fusion de NaCl}}}{T_{\text{fusion}}} \right) = \frac{7227}{1075}$$

$$\Delta S_2 = 6.73 \text{ cal/mole K}$$

$$\Delta S_3 = \int_{1075}^{1093} C_p' \text{ NaCl (liquide)} \frac{dT}{T} = C_p' \text{ NaCl (liquide)} \ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right) = 13.52 \ln \left(\frac{1093}{1075} \right)$$

$$= 13.52 \times 0.0166$$

$$\Delta S_3 = 0.22 \text{ cal/mole K}$$

$$\Delta S = S_{1093} - S_{298} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\Delta S = 15.54 + 6.73 + 0.22$$

$$\underline{\Delta S = 22.5 \text{ cal/mole K}}$$

Ex 3: Nous avons la réaction : $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)} + \text{H}_2_{(g)} \longrightarrow 2\text{Ag}_{(s)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)}$

Calcul de ΔH°_R : $\Delta H^\circ_R = \sum \Delta H^\circ_{298}(\text{produits}) - \sum \Delta H^\circ_{298}(\text{réactifs})$ (Loi de Hess)

$$\Delta H^\circ_R = [\Delta H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{S}) + 2.\Delta H^\circ_{298}(\text{Ag})] - [\Delta H^\circ_{298}(\text{Ag}_2\text{S}) + \Delta H^\circ_{298}(\text{H}_2)]$$

Sachant que : $\Delta H^\circ_{298}(\text{H}_2) = \Delta H^\circ_{298}(\text{Ag}) = 0$ (corps simples)

$$\Delta H^\circ_R = [\Delta H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{S})] - [\Delta H^\circ_{298}(\text{Ag}_2\text{S})] = -4800 + 7600 = 2800 \text{ cal/mole}$$

$$\Delta H_R = 2.8 \text{ Kcal/mole}$$

Calcul de ΔU°_R :

$$\Delta H^\circ_R = \Delta U + \Delta(P.V) = \Delta U + RT.\Delta n \quad PV = nRT \text{ (gaz parfait)}$$

$$\Delta n = n_{(\text{H}_2)} - n_{(\text{H}_2\text{S})} \text{ (nbre de moles gazeuses)} = 1-1 = 0 \text{ mole}$$

$$\Delta U = \Delta H_R = 2.8 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta U = 2.8 \text{ Kcal/mole}$$

Calcul de ΔS°_R :

$$\Delta S^\circ_{298} = [2S^\circ_{298}(\text{Ag}) + S^\circ_{298}(\text{H}_2\text{S})] - [S^\circ_{298}(\text{Ag}_2\text{S}) + S^\circ_{298}(\text{H}_2)]$$

$$\Delta S^\circ_{298} = 2 \times 10.2 + 49.1 - 34.5 - 31.2 = 3.8 \text{ cal/mole K};$$

$$\Delta S^\circ_{298} = 3.8 \text{ cal/mole K}$$

Calcul de ΔG°_{298K}

$$\Delta G^\circ_{298K} = \Delta H^\circ_{298K} - T \Delta S^\circ_{298K} = 2.8 \times 10^3 - 298 \times 3.8$$

$$\Delta G^\circ_{298K} = 1667.6 \text{ cal/mole}$$

$\Delta G^\circ_{298K} > 0$ (réaction impossible spontanément)

Calcul de ΔH_{1000K} : $\Delta H_{1000K} = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{1000} \Delta C_p dT$ (Loi de Kirchhoff)

$$\Delta C_p = [C_p(\text{H}_2\text{S}) + 2C_p(\text{Ag})] - [C_p(\text{H}_2) + C_p(\text{Ag}_2\text{S})] = (7.0 + 2 \times 5.1) - (6.5 + 10.1)$$

$$\Delta C_p = 0.6 \text{ cal/mole K}$$

$$\Delta H_{1000K} = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{1000} \Delta C_p dT = 2800 + 0.6 [1000 - 298]$$

$$\Delta H_{1000K} = 3221.2 \text{ cal/mole}$$

Calcul de ΔS_{1000K} : $\Delta S_{1000K} = \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^{1000} \Delta C_p \frac{dT}{T}$

$$\Delta S_{1000K} = 3.8 + 0.6 \ln \frac{T}{T_0} = 3.8 + 0.6 \ln \frac{1000}{298}$$

$$\Delta S_{1000K} = 4.53 \text{ cal/mole.K}$$

Calcul de ΔG_{1000K}

$$\Delta G_{1000K} = \Delta H_{1000K} - T \Delta S_{1000K} = 3221.2 - 1000 \times 4.53 = -1305.2 \text{ cal/mole}$$

$\Delta G_{1000K} = -1305 \text{ cal/mole}$; $\Delta G_{1000K} < 0$, la réaction est possible spontanément à 1000K.