



Exercices de thermochimie

Affinité chimique

EXERCICE 1

L'aragonite et la calcite sont les deux variétés allotropiques du carbonate de calcium. On relève dans les tables de données thermodynamiques standard, établies à 298 K, les grandeurs suivantes :

	CaCO ₃ (calcite)	CaCO ₃ (aragonite)
$\Delta_f H^0$ (kJ. mol ⁻¹)	-1206,0	-1207,1
S^0 (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	92,9	88,7

ces valeurs sont supposées indépendantes de la température. Déterminer l'enthalpie libre standard de la transformation aragonite → calcite, à 298 K. Quelle est la variété allotropique stable du carbonate de calcium à 298 K sous la pression de 1 bar ?

Solution

Notons « A » pour l'aragonite et « C » pour la calcite. On a la réaction $A \rightarrow C$.

L'enthalpie libre standard à 298 K est :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - 298 \times \Delta_r S^0$$

avec

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(C) - \Delta_f H^0(A) = 1,1 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

et

$$\Delta_r S^0 = S^0(C) - S^0(A) = 4,2 \text{ J. K}^{-1}. \text{ mol}^{-1}$$

Finalement :

$$\Delta_r G^0(298) = -151,6 \text{ J. K}^{-1}. \text{ mol}^{-1}$$

Pour connaître l'évolution spontanée du système, il faut regarder le signe de l'affinité de la réaction \mathcal{A} . Ici, comme nous avons deux solides (dont l'activité vaut 1), nous avons l'égalité :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0 - 298 \times R \times \ln \frac{a_C}{a_A} = -\Delta_r G^0(298) > 0$$

Conclusion : le système évolue spontanément pour donner de la calcite ($d\xi > 0$) (le second principe imposant $\mathcal{A}d\xi \geq 0$).

Puisque l'affinité reste constante, le système évolue jusqu'à épuisement de la forme A : la forme stable est donc la calcite.

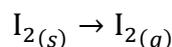
EXERCICE 2

Quelle est la forme stable du diiode à 298 K ? On donne à cette température, pour le diiode gazeux, les données suivantes : enthalpie standard de formation : $62,38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; enthalpie libre standard de formation : $19,34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et entropie standard du diiode gazeux : $260 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Calculer l'enthalpie standard de sublimation du diiode.
2. Calculer l'entropie standard du solide.
3. Calculer la température de sublimation sous une pression de 1 bar.

Solution

La forme stable du diiode est la forme du solide cristallisée à 298 K. Ceci permet d'écrire les réactions chimiques en précisant les états physiques, soit pour la sublimation



1. Enthalpie standard de sublimation à 298 K :

$$\Delta_{\text{sublimation}}H(\text{I}_2) = \Delta_f H(\text{I}_{2(g)}) - 0 = 62,38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

puisque l'enthalpie standard de formation de $\text{I}_{2(s)}$ est alors nulle.

2. L'entropie de sublimation est :

$$\Delta_{\text{sublimation}}S^0 = S^0(\text{I}_{2(g)}) - S^0(\text{I}_{2(s)})$$

Pour calculer $S^0(\text{I}_{2(s)})$ il nous faut cette entropie à 298 K, soit :

$$\Delta_{\text{sublimation}}S^0 = \frac{\Delta_{\text{sublimation}}H^0 - \Delta_{\text{sublimation}}G^0}{298}$$

Finalement,

$$S^0(\text{I}_{2(s)}) = 260 - 144,43 = 115,57 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

qui est bien inférieure à celle d'un gaz.

3. La température de sublimation sous 1 bar est la température correspondant à un équilibre $I_{2(s)} = I_{2(g)}$, soit une affinité nulle à cette température T .

On notera que l'enthalpie libre standard de sublimation donnée dans le texte vaut $19,34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui voulait dire que la température de 298 K n'était sûrement pas la température réelle de sublimation sous 1 bar.

L'affinité vaut

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0 - RT \ln \frac{P}{P_0} = \mathcal{A}^0(T)$$

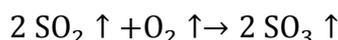
La température de sublimation sous 1 bar est donc aussi la température d'inversion (ce n'est pas général).

Cette température est donc (on considère que l'enthalpie standard de sublimation, ainsi que l'entropie standard de sublimation, varient peu avec la température, ce qui permet de faire un calcul avec les données de l'exercice, cela signifie que l'on considère $\Delta_r C_p^0 = C_p^0(I_{2(g)}) - C_p^0(I_{2(s)}) \approx 0$) :

$$T \approx \frac{\Delta_{\text{sublimation}} H^0(298)}{\Delta_{\text{sublimation}} S^0(298)} = 239,9 \approx 240 \text{ K}$$

EXERCICE 3

On considère la réaction en phase gazeuse :



A la température de 717°C , l'affinité standard de cette réaction est nulle. Un système contenant 3 mol de trioxyde de soufre, 2 mol de dioxyde de soufre et 5 mol d'air sous $P = 1 \text{ bar}$ est-il en équilibre à cette température ? Sinon, que se passe-t-il ?

Solution

Le système sera à l'équilibre si l'affinité (ou l'enthalpie libre de la réaction) est nulle.

Or,

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0(990 \text{ K}) - 990 \times R \times \ln \frac{P^2(\text{SO}_3) \times P^0}{P^2(\text{SO}_2) \times P(\text{O}_2)}$$

avec ici, $\mathcal{A}^0 = 0$.

Si l'équilibre existe, nous devons avoir :

$$\frac{P^2(\text{SO}_3)}{P^2(\text{SO}_2) \times P(\text{O}_2)} = K^0(990) = 1 = \frac{x^2(\text{SO}_3) \times P^0}{x^2(\text{SO}_2) \times x(\text{O}_2)} \times \frac{P^0}{P}$$

où $P = P^0$.

SO_2	O_2	SO_3	N_2	N_{gaz}
2	1	3	4	10
$2(1-x)$	$1-x$	$3+2x$	4	$10-x$

Le tableau d'avancement conduit à :

$$\frac{(3+2x)^2}{4(1-x)^3} \times (10-x) = 1$$

La résolution montre qu'il n'y a pas de valeur de x satisfaisante : l'équilibre n'existe pas. En somme, l'affinité $\mathcal{A}(x) = -990 \times R \times \ln\left(\frac{(3+2x)^2}{4(1-x)^3}\right)$ (initialement négative, cf. calcul pour $x=0$) reste toujours négative sur l'intervalle $[0,1[$ et le SO_3 finit par se dissocier totalement.

