**Exercice4**

 **1**

**CaCO3 (s)calcite CaCO3 (s) Aragonite**

 **2**

1. Calcul de l’enthalpie libre à 298K

∆G°r,298 = ∆H°r,298 - T∆S°r,298

∆H°r,298 = ∆H°f,298 (aragonite) - ∆H°f,298 (calcite)= -1205,90 – ( -1205,72) = -0,180 KJ

∆S°r,298 = S°298 (aragonite) - S°298 (calcite) = 88,62 - 92,80 = -4,18 J/K

∆G°r,298 = -180 – (298x-4,18) = 1065,64 J

1. ∆G°r,298 >0 dans le sens 1, donc l’équilibre se déplace dans le sens 2(sens de transformation aragonite → calcite). Ce qui veut dire que c’est la calcite qui est à 25°C sous un atmosphère.
2. Pour que l’aragonite soit stable il faut que ∆G°r,298 soit inférieure ou égale à 0. Pour cela nous devons varier la pression en gardant la température constante.

G = H – TS

dG=dG – TdS – SdT

dH= dU + d(PV)

dU = δQ+δW et d(PV) = VdP + PdV

Alors, dG = δQ+δW + VdP + PdV - TdS – SdT

δW = -pdV et δQ= TdS

alors, dG = TdS – PdV + VdP + PdV – TdS - SdT

Ce qui conduit que : dG = VdP – SdT

T : constante alors dG = VdP

d(∆G) = ∆VdP ≤ 0

∆G2 - ∆G1 = = ∆V∆P → ∆P = ∆G1/∆V car ∆G2 = 0

On a : 1atm = 1,013.105 Pa. on a aussi : 1 J = 1 Pa.m3

Alors 1J = 1/(1,013.105) atm.m3.

∆V = Vara – Vcal = -2,75 cm3/mol = -2,75.10-6 m3/mol

∆P = -1065,64 J/-2,75. 10-6 m3 = -1065,64 x(1/(1,013.105)/ -2,75.10-6

∆P = 3825,32 atm

∆P = P2 – P1 = 3825,32 atm

Pourque l’aragonite soit stable il faut accroitre la pression de 3825,32 atm.

**Exercice 5**

 **1**

 **Sn (blanc) Sn (gris) à 298K**

 **2**

Pour connaitre la forme la plus stable autrement dit le sens de cet équilibre, il faut calculer ∆G°r,298

∆G°r,298 = ∆H°r,298 - T∆S°r,298

∆H°r,298 = 2,21 KJ

∆S°r,298 = S°298 (Sn (gris)) - S°298 (Sn (balnc) = 25,75 – 26,33 = -0,58 J

∆G°r,298 = 2210 – (298.(-0,58)) = 2,037 KJ

∆G°r,298 = 2,037 KJ ≥0 , alors la transformation est impossible dans le sens 1. Ce qui veut dire qu’à 298K l’étain blanc est plus stable que l’étain gris.

**Exercice 6**

 **1**

 **CuBr2 (s) CuBr (s) + ½ Br2 (g)**

 **2**

1. Pour déterminer le sens de cette réction il faut calculer ∆G°r,298

∆G°r,298 = ∆H°r,298 - T∆S°r,298

∆H°r,298 = ∆H°f,298 (CuBr,s) + **½**∆H°f,298 (Br2,g) - ∆H°f,298 (CuBr2, s)

∆H°r,298 = -25,1+3,67+33,2= 11,77 kcal

∆S°r,298 = S°298 (CuBr,s) + S°298 (Br2, g) - S°298 (CuBr2,s)

∆S°r,298 = 21,9+29,32-30,1 = 21,12 cal

∆G°r,298 = 5500cal = 5,47kcal > 0

La reaction dans le sens 1 est impossible car ∆G°r,298 ≥0 , alors elle se déplace vers le sens2.

1. Les trois composé coexistent à l’équilibre, ce qui veut dire quand ∆G°r,298 = 0

∆G°r,298 = ∆H°r,298 - T∆S°r,298 = 0

Comme l’enthalpie ∆H°r,298 et l’entropie ∆S°r,298ne varient pas avec la température nous avons :

T = ∆H°r,298 /∆S°r,298 = 11800/21,1 = 557,3 K = 284,3°C.