3. On étudie sous p° $NH_3(s) = NH_3(\ell)$ $T_f < T < T_{eb}$

$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$

$= \mu^\circ_{NH_3}(\ell) - \underbrace{\mu^\circ_{NH_3}(s)}_{0}$

$\mu^\circ_{NH_3}(\ell) = \Delta_r G^\circ(T)$ (1)

Or $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ_f - T\Delta_r S_f$ Dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r H_f$ et $\Delta_r S_f$ sont indépendantes de T (cf loi de Kirchoff HP)

$\mu^\circ_{NH_3}(\ell)(T) = \Delta_r H_f - T\Delta_r S^\circ_f$

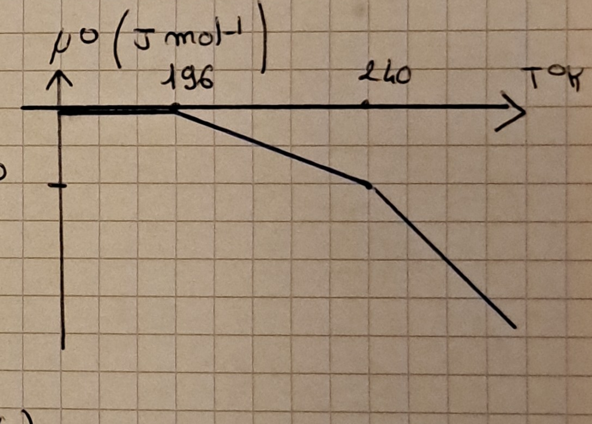
La transformation précédente est à l'équilibre pour $T = T_f$

$\Delta_r G^\circ(T_f) = 0 = \Delta_r H_f - T_f\Delta_r S_f \Rightarrow \Delta_r S^\circ = \dfrac{\Delta_r H^\circ}{T_f}$

$\mu^{\circ\,\ell}_{NH_3}(T) = \Delta_r H^\circ_f - \dfrac{T}{T_f}\Delta_r H_f = \Delta_r H^\circ\left(1 - \dfrac{T}{T_f}\right)$

AN $\mu^{\circ\ell}(T) = 6{,}2\,10^3 - T \times 31$ J mol^{-1}

$\mu^{\circ\ell}(240\,K) = -1240$ J mol^{-1}



De même $NH_3(\ell) = NH_3(g)$

$\Delta_r G^{\circ\prime}(T) = \mu^\circ_g(T) - \mu^\circ_\ell(T)$

$= \Delta_r H^\circ_{vap} - T\Delta_r S^\circ_{vap}$

avec $\Delta_r S^\circ = \dfrac{\Delta_r H^\circ_{vap}}{T_{vap}}$

$\Delta_r G^{\circ\prime}(T) = \Delta_r H^\circ_{vap} - T\dfrac{\Delta_r H^\circ_{vap}}{T_{vap}} = \mu^\circ_g(T) - \mu^\circ_\ell(T)$

$\mu^\circ_g(T) = \Delta_r H^\circ_{vap} - T\dfrac{\Delta_r H^\circ_{vap}}{T_{vap}} + \mu^\circ_\ell(T)$

$\mu^\circ_g(T) = 29{,}5\,10^3 - 128\,T$ J mol^{-1}

rmq : Gibbs-Helmoltz possible pour (1) $\dfrac{d\,\Delta_r G^\circ/T}{dT} = \dfrac{d\,\mu^\circ_{NH_3}\ell/T}{dT} = -\dfrac{\Delta_r H^\circ_f}{T^2}$

en intégrant entre T_f et T après séparation des variables,

$d\left(\mu^\circ_\ell(T)\right) = -\dfrac{\Delta_r H^\circ_f}{T^2}\,dT$

$\mu^\circ_\ell(T)/T - \underbrace{\dfrac{\mu^\circ_\ell(T_f)}{T_f}}_{0} = \Delta_r H_f\left(\dfrac{1}{T} - \dfrac{1}{T_f}\right)$

$\mu^\circ_\ell(T) = \Delta_r H_f(1 - T/T_f)$