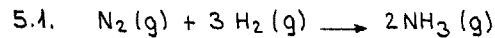


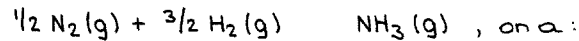
CORRIGES - SERIE 5



Pour 2 moles d'ammoniac formées, le quotient réactionnel s'écrit :

$$Q_2 = \frac{(P_{NH_3}/P^0)^2}{(P_{N_2}/P^0) \cdot (P_{H_2}/P^0)^3} = \frac{(0.61)^2}{(0.20) \cdot (0.42)^3} = 25.11$$

En écrivant la réaction pour une seule mole de  $NH_3$  :



$$Q_1 = \sqrt{Q_2} \text{ et } \ln Q_1 = \frac{1}{2} \ln Q_2 = 1.61$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q$$

Pour 1 mole de  $NH_3$ ,  $\Delta G_r^0 = \Delta G_f^0(NH_3) = -16.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Rightarrow \Delta G_r = -16.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot 1.61$$

$$= -12.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Comme  $\Delta G_r < 0$ , la réaction se déroule spontanément dans le sens de la formation de  $NH_3$ .

5.2.

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-16.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right)$$

$K = 782.9 [-]$ , ou pour 2 moles de  $NH_3$  formées :

$$\Delta G_r^0 = 2 \cdot \Delta G_{r,m}^0 = -33.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K = 6.1 \cdot 10^5 [-]$$

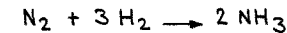
5.3.  $\Delta S_{r,m}^0 = S^0(NH_3) - \frac{1}{2} S^0(N_2) - \frac{3}{2} S^0(H_2)$   
 $= -99.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta H_{r,m}^0 = \Delta G_{r,m}^0 + T \cdot \Delta S_{r,m}^0 = -16500 + 298 \cdot (-99.4)$$

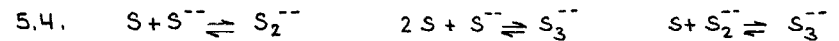
$$= -46.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

D'après le signe, on voit que la formation de  $NH_3$  est exothermique. A l'équilibre, cette formation est favorisée par une température la plus basse possible.

La réaction de gauche à droite



s'accompagne d'une diminution du volume, puisque 4 mol de gaz disparaissent pour en former que deux. Une augmentation de la pression sera donc favorable.

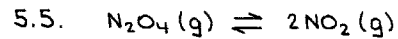


$$K_1 = \frac{[S_2^{2-}]}{1 \cdot [S^{2-}]} = 1.7 ; K_2 = \frac{[S_3^{2-}]}{[S^{2-}]} = 5.3 ; K_3 = \frac{[S_3^{2-}]}{[S_2^{2-}]} = x$$

Dans le 3<sup>e</sup> équilibre, nous avons l'espèce  $S_2^{2-}$ . Or celle-ci se dissocie en S et  $S^{2-}$  en vertu du 1<sup>er</sup> équilibre. Dans ce cas, nous aurons donc coexistence de S,  $S^{2-}$ ,  $S_2^{2-}$  et  $S_3^{2-}$  et tous les 3 équilibres doivent être satisfaits. De plus :

$$\frac{[S_3^{2-}]}{[S_2^{2-}]} = \frac{[S_3^{2-}]}{[S^{2-}]} \cdot \frac{[S^{2-}]}{[S_2^{2-}]}$$

$$K_3 = \frac{K_2}{K_1} = \frac{5.3}{1.7} = 3.1$$



a) Considérons avant dissociation 1 mol  $N_2O_4$  pur. A l'équilibre, 0,2 mol  $N_2O_4$  sont dissociées et 0,4 mol  $NO_2$  formées.  
Le nombre total de moles de gaz à l'équilibre est donc :  
 $1 - 0,2 + 0,4 = 1,2$ . La pression partielle d'un constituant est donnée par le produit de sa fraction molaire et de la pression totale  $P = 1 \text{ atm}$ .

$$P_{N_2O_4} = \frac{1-0,2}{1,2} \cdot P = 0,67 \text{ atm}; \quad P_{NO_2} = \frac{0,4}{1,2} \cdot P = 0,33 \text{ atm}$$

$$K = \frac{P_{NO_2}^2}{P^\circ \cdot P_{N_2O_4}} = \frac{(0,33)^2}{0,67} = 0,17$$

b) Soit  $\alpha$  le degré de dissociation de  $N_2O_4$  à l'équilibre.

Le nb. de mole  $N_2O_4$  sera à l'équilibre :  $1 - \alpha$

Le " " "  $NO_2$  " " " :  $2\alpha$

Le " " " total " " " :  $1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha$

$$P_{N_2O_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot 0,1 \text{ atm}; \quad P_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \cdot 0,1 \text{ atm}$$

$$K = \frac{P_{NO_2}^2}{P^\circ \cdot P_{N_2O_4}} = \frac{\frac{4\alpha^2}{(1+\alpha)^2} \cdot P^2}{P^\circ \frac{(1-\alpha)}{1+\alpha} \cdot P} = \frac{4\alpha^2 \cdot P}{P^\circ (1+\alpha) \cdot (1-\alpha)}$$

$$K = \frac{0,4\alpha^2}{1-\alpha^2} = 0,17 \quad \Rightarrow \quad \alpha^2 = \frac{0,17}{0,4+0,17} \quad \Rightarrow \quad \alpha = 0,55$$

On remarque que sous une pression plus faible (0,1 atm au lieu de 1 atm), le degré de dissociation augmente (0,55 au lieu de 0,20). Ceci est en accord avec le principe de Le Chatelier : une diminution de la pression déplace l'équilibre dans le sens d'une expansion du volume et donc d'une augmentation du nb. de mol de gaz ( $NO_2$ ).

5.5. (suite)

Le nb. de moles de  $N_2O_4$  avant dissociation est :

$$n = m/M = 69 \text{ g} / 92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,75 \text{ mol}.$$

Le nb. de moles de  $N_2O_4$ , de  $NO_2$  et total à l'équilibre est respectivement :  $0,75(1-\alpha)$ ,  $1,5 \cdot \alpha$  et  $0,75(1+\alpha)$ .

La pression totale  $P$  peut être évaluée par la loi des gaz parfaits à partir du nb. de moles total :

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0,75(1+\alpha) \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{20 \text{ L}} = 0,92(1+\alpha) \text{ atm}.$$

En substituant  $P$  dans l'expression de  $K$ , on obtient :

$$K = \frac{4\alpha^2 \cdot P}{P^\circ (1+\alpha)(1-\alpha)} = \frac{4 \cdot 0,92(1+\alpha) \cdot \alpha^2}{P^\circ (1+\alpha)(1-\alpha)} = \frac{3,68 \alpha^2}{1-\alpha} = 0,17$$

$$3,68 \alpha^2 + 0,17 \alpha - 0,17 = 0$$

$$\alpha = \frac{-0,17 \pm \sqrt{0,17^2 + 4(0,17)(3,68)}}{2 \cdot (3,68)} = \frac{-0,17 \pm 1,59}{7,36}$$

$$= -0,24 \text{ ou } +0,19. \text{ En écartant la racine } < 0 : \alpha = 19\%$$

5.6. Les activités des solides étant constantes et égales à 1, on a  $K = P_{CO_2} / P^\circ = 0,0095$ . L'équilibre, on a donc pour  $P = P^\circ = 1 \text{ atm}$   $P_{CO_2} = 0,0095 \text{ atm}$ , soit 0,95 %.

Si le pourcentage de  $CO_2$  dans l'air est inférieur à ce dernier montant, le carbonate se décomposera pour atteindre l'équilibre et perdra de la masse (celle de  $CO_2$  dégagé). Il faut donc maintenir au minimum environ 1% de  $CO_2$  dans l'air pour éviter la décomposition.

5.7. (a)  $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO$ ; (b) 23%  $CO_2$ , 77%  $CO$

(c)  $P_{CO_2} = 0,92 \text{ atm}$ ; (d)  $P = 0,68 \text{ atm}$ .