

## **EXERCICES – SÉRIE 5**

### ***Enthalpie libre et équilibres chimiques***

- 5.1.** Déterminer l'enthalpie libre de la réaction de formation de l'ammoniac gazeux à partir de l'azote et de l'hydrogène moléculaires à 25 °C pour des pressions partielles respectives en N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> de 0.20 atm, 0.42 atm et 0.61 atm. Dans quel sens la réaction se déroule-t-elle spontanément dans ces conditions ?  
 $\Delta G_f^0 (\text{NH}_3) = -16.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- 5.2** Calculer la constante d'équilibre de la réaction de formation de l'ammoniac gazeux à partir de l'azote et de l'hydrogène moléculaires à 25 °C.
- 5.3** Quelles conditions de température et de pression préconisez-vous pour la fabrication industrielle de l'ammoniac à partir de N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> (procédé Haber) ?  
Les entropies molaires S<sup>0</sup> à 25 °C des composés purs NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> sont respectivement 192.5 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>, 191.6 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> et 130.7 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>.
- 5.4** L'ion sulfure S<sup>2-</sup> en solution alcaline réagit avec le soufre solide pour former des ions polysulfures qui ont pour formules S<sub>2</sub><sup>2-</sup>, S<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ... et ainsi de suite. La constante d'équilibre pour la formation de S<sub>2</sub><sup>2-</sup> est 1.7 [-], et celle pour la formation de S<sub>3</sub><sup>2-</sup> à partir de S et S<sup>2-</sup> est de 5.3 [-]. Quelle est la constante d'équilibre de la réaction de formation de S<sub>3</sub><sup>2-</sup> à partir de S<sub>2</sub><sup>2-</sup> et S ?
- 5.5** A 27 °C et sous une pression de 1 atm, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se dissocie à raison de 20 % en NO<sub>2</sub>.  
(a) Déterminer la constante d'équilibre de la réaction. (b) Quel serait le pourcentage de dissociation de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à 27 °C et sous une pression totale de 0.1 atm ? (c) Quel est le degré de dissociation d'un échantillon de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ayant une masse de 69 g et qui est enfermé dans un récipient fermé de 20 litres à 27 °C ?
- 5.6** Le carbonate d'argent Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (s) se décompose dans l'air en oxyde d'argent Ag<sub>2</sub>O (s) et en gaz carbonique. Quel pourcentage de CO<sub>2</sub> est-il nécessaire de maintenir dans l'air afin d'éviter une perte de masse du solide lors de son chauffage à 110 °C ?  
La constante d'équilibre de la réaction de décomposition est K = 0.0095 à 110 °C.
- 5.7** A 817 °C, la constante d'équilibre de la réaction entre CO<sub>2</sub> pur et un excès de graphite est de K = 10 [-]. (a) Etablir l'équation de cette réaction d'oxydo-réduction. (b) Quelle est la composition du mélange des gaz obtenu à l'équilibre à 817 °C et sous une pression de 4 atm ? (c) Quelle est la pression partielle de CO<sub>2</sub> à l'équilibre ? (d) Pour quelle pression totale le mélange gazeux contient-il 6 % de CO<sub>2</sub> en volumes ?