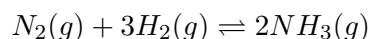


TD Equilibres chimiques
Exercice : 1 Synthèse de l'ammoniac

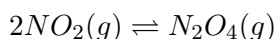
Soit l'équation bilan de la réaction de synthèse de l'ammoniac :



1. Quelle est l'expression générale de l'affinité chimique de la réaction en fonction des μ_i^0 et des P_i ? $\mathcal{A} = -\Delta_r G$.
2. Dans un réacteur maintenu à 300 bar, on mélange à 450 °C, 2 moles d'ammoniac, 1 mole de diazote et 5 moles de dihydrogène. Quelle est l'affinité chimique du système sachant que $\mathcal{A}^0(723K) = -65 \text{ kJ.mol}^{-1}$?
3. Dans quel sens va se produire la réaction chimique ?

Exercice : 2 Réaction de dimérisation du dioxyde d'azote

Soit la réaction de dimérisation du dioxyde d'azote :

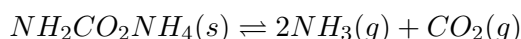


1. Calculer les grandeurs thermodynamiques liées à la formation de NO_2 , et de N_2O_4 à $T=298,15 \text{ K}$.
2. En déduire les grandeurs thermodynamiques associées à la réaction de dimérisation de NO_2 à $T=298,15 \text{ K}$.

Espèce	$N_2(g)$	$O_2(g)$	$NO_2(g)$	$N_2O_4(g)$
$\Delta_f H^0 (\text{kJ.mol}^{-1})$	0	0	33.2	9.16
$S^0 (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	191.5	205	240	304.2

Exercice : 3 Dissociation du carbamate d'ammonium

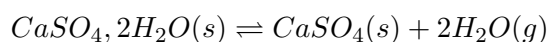
Il s'agit de la réaction bilan :



1. Expliciter l'expression de $K^0(T)$.
2. À 320 K, $K^0(320K) = 3,2 \cdot 10^{-2}$; On place dans un récipient initialement vide 0,5 mole de carbamate solide. Déterminer l'état final et la pression dans le récipient sachant que le volume du système est égal à 10 L.
3. Quel devrait être le volume pour qu'il ne reste qu'un grain de carbamate ? Quelle serait la pression du système ? Représenter la courbe $P = f(V)$.

Exercice : 4 La déshydratation du gypse

Elle s'effectue selon l'équation bilan :



Données à 298 K :

Composé	Gypse(s)	$CaSO_4(s)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f H^0 (\text{kJ.mol}^{-1})$	-2022,6	-1425,3	-241,8
$S^0 (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	194,1	108,4	188,7
$C_p^0 (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	186,0	100,2	33,6

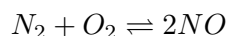
1. Calculer $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$, $\Delta_r U^0$ à 298 K.
2. Calculer l'affinité chimique du système à 298 K sous 1 bar. Conclure.
3. Donner les expressions de $\Delta_r H^0(T)$, $\Delta_r S^0(T)$, $\Delta_r U^0(T)$.
4. Calculer la température d'inversion de cet équilibre en prenant les valeurs $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ à 298 K.
5. On donne $K^0(375K) = 0,25$. Un récipient initialement vide de volume $V = 20l$ contient 0,5 mol de gypse à 375 K.
 - (a) Quelle est la composition du système à l'équilibre ?
 - (b) Quelle est la valeur de V pour laquelle la dissociation serait totale.
6. $CaSO_4$ existe sous la forme de deux variétés allotropiques α et β . Pour l'équilibre $CaSO_4(\alpha) \rightleftharpoons CaSO_4(\beta)$, on donne :

$$\Delta_r G^0(T) = 4857,6 - 8T + 1,2 T \ln T \text{ en } J.mol^{-1}$$

- (a) Quelle est la variété la plus stable à 298 K sous 1 bar.
- (b) Calculer pour $CaSO_4(\beta)$ à 298 K : $\Delta_r H^0$, S^0 et C_p^0 .

Exercice : 5 *Pollution par les oxydes d'azote*

Étude de l'équilibre :

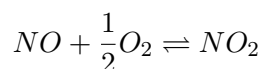


1. Établir la relation $\ln K^0(T) = f(T)$.
2. En supposant l'équilibre atteint, calculer la fraction molaire en NO dans de l'air chauffé à 2500 K.
3. Que devrait-il se passer par refroidissement de l'air à 500 K ?

Grandeurs standard supposées indépendantes de T :

Composé	O_2	N_2	NO	NO_2
$\Delta_f H^0 (kJ.mol^{-1})$	0	0	90,25	33,2
$S^0 (J.K^{-1}.mol^{-1})$	205	191,5	210,5	240

4. En fait, la composition des gaz d'échappement correspond bien à la composition obtenue à la question b) . Pourquoi ?
5. Au contact de l'air NO s'oxyde en NO_2 :



Montrer que cette réaction est totale à 500 K.