

**Filière SMPC - S1 Thermochimie**  
**Corrigé de l'exercice II - Série 3**

	$\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2(\text{s})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{NH}_3(\text{g})$	+	$\text{CO}_2(\text{g})$	$n_T(\text{g})$
$t = 0$	excès		0		0	0
ni à $t_{\text{éq}}$	excès - $\xi$		$2\xi$		$\xi$	$3\xi$
xi à $t_{\text{éq}}$	-		$\frac{2\xi}{3\xi} = \frac{2}{3}$		$\frac{\xi}{3\xi} = \frac{1}{3}$	
Pi à $t_{\text{éq}}$			$\frac{2 \cdot P_T}{3}$		$\frac{P_T}{3}$	

1- Variance

$V = N - r - m + p - \varphi$  ou

$N = 3 ; r = 1$

$m = 1$  (  $P(\text{NH}_3) = 2P(\text{CO}_2)$  )

$p = 1$  (Pression)

$\varphi = 2$   $V = 3 - 1 - 1 + 1 - 2$

$V = 0$  Le système est invariant

$V = F - R$

$F = 3$  :  $P_T, P(\text{NH}_3)$  et  $P(\text{CO}_2)$

$R = 3$  :  $K_p = f(T), P = \sum P_i$  et  $P(\text{NH}_3) = 2P(\text{CO}_2)$

$V = 3 - 3$

**Commentaire de la valeur de V : On ne peut choisir arbitrairement, aucun facteur (autre que la  $T_P^\circ$  déjà choisie) sans rompre l'équilibre.**

2-  $K_{p1} = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{CO}_2}^2 = \frac{4P_T^3}{27} \rightarrow K_p = 2,56 \cdot 10^4$

3-  $P_{\text{NH}_3} = \frac{2P_T}{3} = 0,08 \text{ atm}$  et  $P_{\text{CO}_2} = \frac{P_T}{3} = 0,04 \text{ atm}$

4- A l'équilibre  $\Delta_r G_T^0 = -RT \cdot \ln K_{p_T} \rightarrow \Delta_r G^\circ_T = 20,48 \text{ kJ/mol}$

5- D'après la relation de Van't Hoff :  $\frac{d \ln K_{p_T}}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$

$K_{p_{T'}} = K_{p_T} \exp\left(\frac{\Delta_r H^0}{R} \cdot \frac{T' - T}{T \cdot T'}\right) = 0,72$

6- a-  $\Delta_r H^\circ_{298} > 0$   $\frac{d \ln K_{p_T}}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} > 0 \Rightarrow$  si T augmente à Pression

constante,  $K_p$  augmente  $\Rightarrow$  L'équilibre se déplace dans le sens (1).  
 Ou bien :

la réaction est endothermique donc, d'après le principe de Le Chatelier, le sens (1) est favorisé par une augmentation de la température.

**b-**

$$K_p = K_x \cdot (P_T)^{\Delta_r v_g} \quad \Delta_r v_g > 0 \quad \text{si } P_T \nearrow, \quad (P_T)^{\Delta_r v_g} \nearrow$$

et comme  $K_p$  est constante  $K_x$  doit diminuer  $\Rightarrow$  l'équilibre se déplace dans le sens (2)

D'après le principe de Le Chatelier, si  $P$  augmente à  $T$  constante, l'équilibre se déplace dans le sens de diminution du nombre de moles gazeuses  $\Rightarrow$  c'est le sens (2) car  $\Delta_r v_g = 1 > 0$ .

**c-** A  $T$  et  $P$  constantes, l'ajout d'une faible quantité du carbamate d'ammonium solide  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2(\text{s})$  n'a pas d'effet sur l'équilibre car il intervient dans l'expression de la constante d'équilibre par son activité qui est égale à 1 quelque soit la quantité introduite.

FSSM THERMOCHEMIE 2018-2019