

Exercice 1 :

1- Donner l'équation bilan de la réaction de formation standard de l'éthanol C_2H_5OH à $20^\circ C$.

Donnée : température d'ébullition de l'éthanol sous $P= 1\text{bar}$: $78^\circ C$

2- Calculer l'énergie de la liaison N-Cl d'après les données

Données :

Énergie de liaison (dissociation) / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$:

Cl-Cl : 239 ; $N\equiv N$: 945 ; O=O : 495 ; N=O : 607

Enthalpie standard de formation à 298 K $\text{NOCl}_{(g)}$: $51,7 \text{ kJmol}^{-1}$

Exercice 2 :

Il est possible de fabriquer industriellement l'éthanol par hydratation de l'éthylène (ou éthène), issu du vapocraquage d'hydrocarbures, en présence d'un catalyseur acide (procédé Shell). Cette réaction conduit à un équilibre noté (1)



On souhaite évaluer la variation de température maximale, ΔT_{max} , pouvant être observée à l'intérieur d'un réacteur. Ce réacteur est supposé *adiabatique*, la pression totale étant maintenue constante à 1 bar. On introduit initialement, à 400 K, dans ce réacteur, une mole d'éthylène gazeux et une mole d'eau gazeuse. La réaction de formation de l'éthanol est supposée dans cette question comme étant *totale*.

On suppose que la capacité thermique totale à pression constante du réacteur, $C(\text{réacteur})$, vaut $500 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, la capacité thermique molaire standard à pression constante de l'éthanol, $C_p(\text{éthanol})$, étant prise égale à $65 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1 Quelle fonction d'état, U, H, F, G, S, reste constante au cours de la transformation ? Justifier votre réponse.

2 Exprimer littéralement la relation entre la variation de température, ΔT_{max} , l'enthalpie standard de réaction à 400 K et les capacités à pression constante du réacteur et de l'éthanol.

3 Calculer la variation maximale de température ΔT_{max}

Exercice 3 : Mines ponts PSI 2018

1- Représenter la structure de Lewis de la molécule d'éthanol. Expliquer pourquoi l'eau et l'éthanol sont miscibles. Quelle est la conséquence sur les carburants à base de mélange d'essence et d'éthanol ?

2- Ecrire l'équation chimique (réaction (1)) de la synthèse de l'éthanol liquide à partir de la fermentation anaérobie d'une mole de glucose ($C_6H_{12}O_{6(s)}$), seul du dioxyde de carbone est produit en même temps que l'éthanol.

3- Calculer et commenter l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K.

On cherche à présent à mesurer la quantité de chaleur libérée lors de la combustion complète de l'éthanol dans l'air. On brûle complètement 3g d'éthanol dans une bombe calorimétrique à partir de la température $T_i=298,0 \text{ K}$. A la fin de l'expérience, l'eau du calorimètre est à la température $T_f= 318,0 \text{ K}$. Le volume d'eau est de 1000 mL et on négligera la capacité calorifique du calorimètre par rapport à celle du volume d'eau.

4- Ecrire l'équation bilan de la réaction (notée (2)). Pourquoi dit-on que le bioéthanol est un carburant propre alors que sa combustion produit des gaz à effet de serre ?

5-Calculer grâce à l'expérience de calorimétrie l'enthalpie standard molaire de la réaction de combustion de l'éthanol (liquide) à 298 K.

6-Calculer grâce aux données fournies en annexe l'enthalpie standard molaire de la réaction de combustion de l'éthanol (liquide) à 298 K. Conclure.

Données :

Masses molaires :

$M(\text{Rh}) = 103 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Enthalpies standard de formation, entropies standard et capacités calorifiques molaires standard (à 298 K):

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S_m° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	C_{pm}^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
C ₂ H ₅ OH(g)	-235	283	-
C ₂ H ₅ OH(l)	-277	161	112
O ₂ (g)	0	205	29
N ₂ (g)	-	-	29
CO ₂ (g)	-394	214	37
H ₂ O(g)	-242	189	34
H ₂ O(l)	-286	70	75

Enthalpie standard de combustion du glucose :



Exercice 4. On considère une réaction totale si 99% du réactif limitant est consommé.

On mélange à 1000 K, sous une pression maintenue constante et égale à 1 bar, 1 mole de HF et 1 mole de UO₂, il s'ensuit la réaction dont l'équation bilan est :



UO₂ et UF₄ constituent deux solides totalement non miscibles.

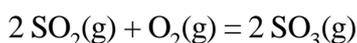
- Déterminer à T = 1000K , la valeur de la constante d'équilibre pour que cette réaction puisse être considérée comme totale .
- En réalité à T = 1000K , la constante de cet équilibre vaut $K^0 = 900$. Déterminer la composition finale du système .
- Cette composition finale peut-elle être obtenue si on modifie arbitrairement la pression et la température ?

Données : R= 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹

Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$ à 1000 K:

espèce	UO _{2(s)}	UF _{4(s)}	HF _(gaz)	H ₂ O _(gaz)
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	-1085	-1921	-271	-242

Exercice 5 : L'acide sulfurique est un composé très largement utilisé dans l'industrie chimique. Il a donc fallu mettre en œuvre un procédé industriel efficace pour sa production. L'une des étapes de ce procédé utilise comme catalyseur le pentaoxyde de vanadium de couleur jaune-orangé, c'est l'étape d'oxydation du dioxyde de soufre par le dioxygène selon :



Pour cette réaction, on donne :

- Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ = -198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ = -188 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Constante de réaction à 873K : $K^\circ = 1,0 \times 10^2$

Dans un réacteur maintenu à la pression constante P et à la température constante $T = 873\text{K}$, on introduit un mélange de $\text{SO}_2(\text{g})$ et de $\text{O}_2(\text{g})$ en proportions stœchiométriques.

Calculer la pression P pour laquelle le rendement vaut $\rho = 80\%$.

Exercice 6 : (CCP , PSI , 1998)

Données: les gaz seront assimilés à des gaz parfaits.

Constante des gaz parfaits: $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

On étudie l'équilibre en phase gazeuse: $2 \text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ (équilibre n°1).

II.1. Etude de l'équilibre à 900K.

Dans un récipient vide de volume $V = 6\text{L}$, on introduit 2 moles d'iodure d'hydrogène gazeux, $\text{HI}(\text{g})$. La température est maintenue constante égale à $T_1 = 900\text{K}$. A l'équilibre, la pression partielle en H_2 , P_{H_2} égale à 3,1 bar.

II.1.1 - Calculer la pression initiale dans le récipient. En déduire la pression totale à l'équilibre, P

II.1.2 - Exprimer la constante d'équilibre, K_1° en fonction de P_{H_2} et P_T . Calculer sa valeur.

II.1.3 - Calculer la valeur du coefficient de dissociation de HI à l'équilibre.

II.1.4 - Le mélange gazeux initial est constitué de 2 moles de HI, 1 mole de H_2 et 1 mole de I_2 (on a toujours $V = 6\text{L}$ et $T_1 = 900\text{K}$). Le système est-il à l'équilibre ? Sinon, dans quel sens évolue-t-il ?

II.2. Influence de la température.

On renouvelle l'expérience à une autre température: $T_2 = 769\text{K}$. On trouve pour la constante d'équilibre $K_1' = 2,18 \cdot 10^{-2}$.

II.2.1 - Qualitativement, déduire le signe de l'enthalpie standard de la réaction

II.2.2 - Calculer l'enthalpie standard de la réaction. Préciser l'approximation faite.

II.2.3 - Calculer l'entropie standard de la réaction

II.3. Etude d'équilibres simultanés

On réalise une autre expérience en chauffant à température constante, $T_2 = 769\text{K}$, de l'iodure d'ammonium solide, NH_4I dans un récipient initialement vide de volume constant. NH_4I est en excès (c'est à dire en quantité suffisante pour qu'il reste toujours présent à l'état solide).

L'équilibre n°2 s'établit rapidement $\text{NH}_4\text{I}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HI}(\text{g})$. La pression totale est alors égale à $P_1 = 2$ bars

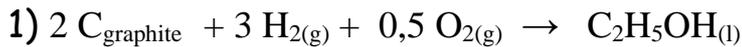
On constate ensuite que la pression évolue car HI se dissocie lentement selon l'équilibre n°1. Lorsque la pression se stabilise, il y a coexistence des deux équilibres

II.3.1 - Calculer la constante de l'équilibre n°2

II.3.2 - Qualitativement, prévoir si la pression à l'équilibre est inférieure ou supérieure à

II.3.3 - Calculer, à l'équilibre, la fraction molaire de chaque gaz ainsi que la pression totale.

Exercice 1

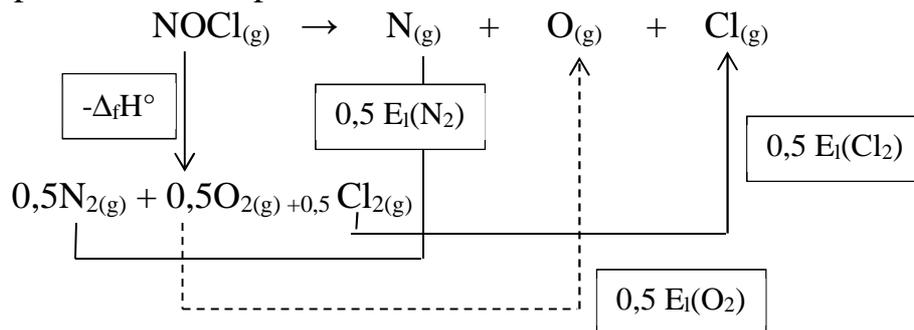


2) . On considère la réaction d'atomisation du chlorure de nitrosyle



L'enthalpie standard de cette réaction peut s'exprimer selon $\Delta_r H^\circ = E_1(N=O) + E_1(N-Cl)$

D'autre part elle peut être décomposée selon



Alors , on a aussi : $\Delta_r H^\circ = -\Delta_f H^\circ + 0,5 E_1(N_2) + 0,5 E_1(O_2) + 0,5 E_1(Cl_2)$

Finalement $E_1(N-Cl) = - E_1(N=O) - \Delta_f H^\circ + 0,5 E_1(N_2) + 0,5 E_1(O_2) + 0,5 E_1(Cl_2) = 181 \text{ kJmol}^{-1}$

Exercice 2 : CCP , PC , Chimie 1 , 2008

2.4.1. La condition « transformation adiabatique » se traduit par $Q = 0$. Par ailleurs la transformation se déroulant à P constante , on a $Q = \Delta H$ en vertu du premier principe :

La fonction enthalpie H reste constante

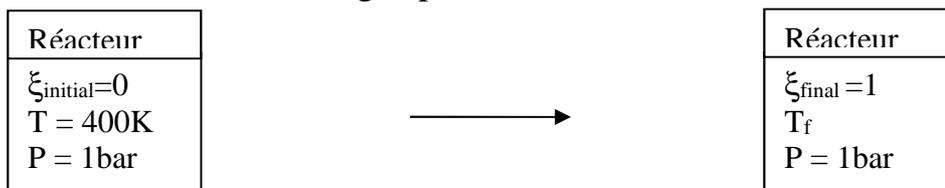
2.4.2 . Il s'agit d'une question classique de 1^{ère} année . On raisonne sur la fonction d'état H ; sa variation est indépendante du chemin , on envisage alors le chemin .

Le système considéré est constitué

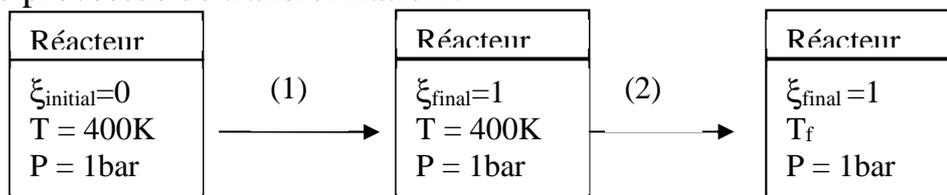
- du réacteur
- du mélange des gaz en réaction .

La fonction H étant extensive : $H = H(\text{réacteur}) + H(\text{mélange des gaz})$: le système est constitué de deux sous systèmes indépendants

Par ailleurs la transformation envisagée peut être décrite selon :



H étant une fonction d'état , sa variation est indépendante du chemin suivi , on peut donc envisager le processus de transformation :



Etape 1 : transformation chimique des gaz

Etape 2 : transformation physique : échauffement du réacteur et du mélange gazeux .

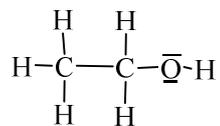
On a $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \xi_{\text{final}} \Delta_r H^\circ (400) + [C_p^\circ(\text{éthanol}) + C_p^\circ(\text{réacteur})] (T_f - T_i)$

La réaction étant totale $\xi_{\text{final}} = 1$ et $\Delta H = Q = 0$, d'où

$$\Delta T_{\text{max}} = T_f - T_i = - \frac{\Delta_r H^\circ(400)}{C_p^\circ(\text{éthanol}) + C_p^\circ(\text{réacteur})} = \mathbf{80,7K \approx 81K}$$

Exercice 3 (Mines Ponts PSI 2018)

1. Structure de Lewis :



Rappels :

Dans le cadre du modèle de Lewis , une liaison résulte de la mise en commun de 2 électrons de valence . Elle est représentée par un -- .

Une structure de Lewis doit faire apparaître TOUS les doublets , liants et non liants , les lacunes et les charges éventuelles.

Le nombre total de doublets se déduit du nombre total d'électrons de valence , ici : $6*1 + 2*4 + 1*6 = 20$ électrons de valence soit $20 / 2 = 10$ doublets .

Les doublets sont répartis de façon à ce que les règles de stabilité soient respectées , en priorité la règle de l'octet (un élément s'entoure de 8 électrons, soit de 4 doublets) , puis la règle de la minimisation des charges .

La règle de l'octet doit être absolument vérifiée pour les éléments de la deuxième période .

Pour les éléments de la 3^{ème} période , on peut observer de l'hypervalence (dans une espèce nombre d'électrons supérieurs à 8 , c'est-à-dire nombre de doublets > 4)

L'éthanol est un composé **polaire** , d'où sa miscibilité avec l'eau qui est également polaire (il se développe entre les deux espèces des interactions attractives de type dipole -dipole) . On peut aussi proposer comme réponse la possibilité de liaison H entre eau et éthanol pour expliquer leur miscibilité .

Les hydrocarbures ne sont pas polaires , d'où la non miscibilité de l'éthanol avec eux .

2. La conservation des éléments chimiques conduit à $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) = 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 2 \text{CO}_2(\text{g})$

3. $\Delta_r H^\circ = \sum v_i \Delta_f H_i^\circ$ mais $\Delta_f H^\circ$ (glucose) non fournie : on utilise la réaction de combustion

$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ = 6 \Delta_f H^\circ (\text{CO}_2) + 6 \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - 4 \Delta_f H^\circ (\text{glucose}) \quad \Delta_f H^\circ (\text{glucose}) = -1000 \text{ kJmol}^{-1}$$

Et $\Delta_r H^\circ = \mathbf{-342 \text{ kJmol}^{-1}}$

4. Combustion de l'éthanol : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

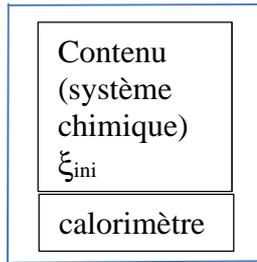
$T_f = 318 \text{ K} < T_{\text{vap}} (\text{H}_2\text{O})$: ce qui justifie l'utilisation de H_2O liquide dans l'équation bilan .

Le bioéthanol est issu de ressources végétales et non de ressources fossiles d'où un « caractère propre »

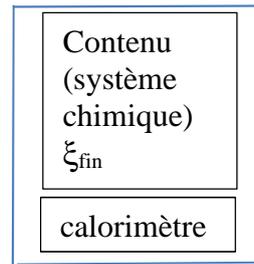
Modélisation de la transformation envisagée :

On décompose le système en deux sous systèmes : le calorimètre et le contenu du calorimètre .

H étant une fonction **extensive**, on a $H = H_{\text{contenu}} + H_{\text{calorimètre}}$



Etat initial : T_i, P



Etat final : $T_f, P,$

Pour le calorimètre on n'observe qu'une transformation de type physique : $\Delta H_{\text{calorimètre}} = C_{\text{cal}} (T_f - T_i)$

Pour le contenu, on retrouve l'exemple classique d'un système chimique. a partir du chemin fictif

- 1) réaction chimique à T et P constantes
- 2) changement de température à composition constante

On obtient $\Delta H_{\text{contenu}} = n_0 \Delta_{\text{comb}} H^\circ + \sum n_i C_{p_i}^\circ (T_f - T_i)$

avec $n_0 =$ nombre de mole d'éthanol = ξ_{final} puisqu'une réaction de combustion est totale

$M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 46 \text{ gmol}^{-1}$: $n_0 = 3/46 = 6,5 \cdot 10^{-2}$

$$\sum n_i C_{p_i}^\circ = 2n_0 C_{p^\circ}(\text{CO}_2) + n_{\text{N}_2} C_{p^\circ}(\text{N}_2) + n_{\text{eau}} C_P(\text{eau liquide})$$

Quantités de matière ?

Aucune indication sur la quantité d'air utilisée. On fait l'hypothèse que les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques : $n(\text{O}_2)_{\text{ini}} = 3 n_0$ et alors $n(\text{N}_2)_{\text{ini}} = 12 n_0$

En ce qui concerne la quantité d'eau, la réaction en produit $3 n_0$ soit $3 \cdot 6,5 \cdot 10^{-2} = 1,95 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \dots$

Cette quantité n'est pas compatible avec 1000 mL d'eau

Aussi on doit considérer que de l'eau est initialement introduite à raison de $1000 / 18 = 55,5 \text{ mol}$.

En conclusion, les quantités de matière des espèces impliquées dans la réaction et celle de N_2 sont négligeables devant celle de l'eau inroduite. On peut alors faire l'approximation

$$\sum n_i C_{p_i}^\circ \approx n_{\text{eau}} C_P(\text{eau liquide})$$

Finalement pour le système global $\Delta H = C_{\text{cal}}(T_f - T_i) + n_{\text{eau}} C_P(\text{eau liquide})(T_f - T_i) + n_0 \Delta_{\text{com}} H^\circ$

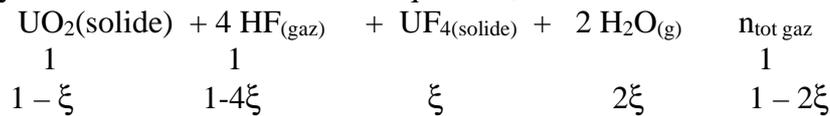
A partir de $\Delta H = 0$, on détermine alors $\Delta_{\text{comb}} H^\circ = -1280,8 \text{ kJmol}^{-1}$

A partir des valeurs fournies : $\Delta_{\text{comb}} H^\circ = -1369,0 \text{ kJmol}^{-1}$

Compte tenu de toutes les approximations envisagées, les calculs conduisent à un bon ordre de grandeur de la valeur de $\Delta_{\text{comb}} H^\circ$.

Exercice 4 :

1) En notant ξ l'avancement de réaction à l'équilibre, on obtient le bilan de matière :



La définition de la constante d'équilibre conduit à $K^\circ = \frac{\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{HF}}}{P^\circ}\right)^4}$

(solides supposés non miscibles : activité = 1)

$$\text{Soit } K^\circ = \frac{4\xi^2(1-2\xi)^2}{(1-4\xi)^4} \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$$

La condition cherchée (réaction totale) s'écrit $1 - 4\xi = 0,01$ soit $\xi = 0,2475$

D'où la valeur de K° : **$K^\circ = 6,25 \cdot 10^6$**

2) La composition à l'équilibre se déduit de la valeur de ξ à l'équilibre vérifiant l'équation :

$$K^\circ = \frac{4\xi^2(1-2\xi)^2}{(1-4\xi)^4} \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$$

La résolution conduit à $\xi = 5/22$ ou $\xi = 3/11$... il faut que $x < 0,25$, soit **$\xi = 5/22 = 0,23$**

Composition finale UF_4 : 0,23 mol H_2O : 0,46 mol UO_2 : 0,77 mol HF : 0,08 mol

3. Influence de la pression : la réaction s'accompagne d'une modification du nombre de moles de gaz : la pression est bien facteur d'équilibre.

($\Delta n_{\text{gaz}} < 0$: la réaction est favorisée par une augmentation de P)

Influence de T : $\Delta_r H^\circ = -236 \text{ kJ mol}^{-1} \neq 0$: la température est facteur d'équilibre

($\Delta_r H^\circ < 0$: la réaction est favorisée par une diminution de T)

Exercice 5 :

■ En premier lieu on établit un bilan de matière à l'équilibre :

	2 SO ₂	+ O ₂ (g)	=	2 SO ₃ (g)	n _{tot, gaz}
Etat initial	2 n ₀	n ₀			3 n ₀
Etat d'équilibre	2 n ₀ - 2 ξ	n ₀ - ξ		2 ξ	3 n ₀ - ξ

On en déduit l'expression de la constante d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{P_{\text{SO}_3}^2 P^\circ}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2} P^\circ} = \frac{4\xi^2(3n_0 - \xi)}{(2n_0 - 2\xi)^2(n_0 - \xi)} \frac{P^\circ}{P}$$

On introduit le rendement $\rho = 2\xi / 2n_0 = \xi / n_0$ d'où

$$K^\circ = \frac{P_{\text{SO}_3}^2 P^\circ}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2} P^\circ} = \frac{\rho^2(3 - \rho) P^\circ}{(1 - \rho)^3 P}$$

■ En second lieu, on évalue la constante d'équilibre

$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ et $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

$\Delta_r G^\circ(873) = -33876 \text{ J mol}^{-1}$ et $K^\circ = 106,4$

En utilisant la valeur de K° et $\rho = 0,8$, on obtient **$P = 1,65 \text{ bar}$**

Exercice 6 : CCP, PSI, 1998

1 En appliquant la loi de gaz parfaits, on détermine $P_{ini} = n_{HI,0} RT / V$, soit

$$P_{ini} = 24,9 \text{ bars.}$$

Soit x l'avancement de réaction à un instant donnée, le bilan de matière s'écrit :

$n(HI) = n_{HI,0} - 2x$; $n(H_2) = n(I_2) = x$, soit un nombre de moles total égal à $n_{total} = n_{HI,0} - 2x + x + x = n_{HI,0}$. Ainsi le nombre de moles reste constant et par conséquent la pression aussi : $P_T = P_{ini} = 24,9 \text{ bar}$.

2 - D'après la loi d'action des masses $K^\circ = \frac{P_{H_2} P_{I_2}}{P_{HI}^2}$; or $P_{H_2} = P_{I_2}$ et $P_{HI} + P_{H_2} + P_{I_2} = P_T$, d'où

$$K^\circ = \frac{P_{H_2}^2}{(P_T - 2P_{H_2})^2}$$

$$\text{Numériquement } K_1^\circ = 2,74 \cdot 10^{-2}$$

3 - Si α désigne le coefficient de dissociation de HI, la composition du système s'écrit

	HI	H ₂	I ₂
t=0	2		
t	2(1- α)	α	α

Alors $P_{HI} = (2(1-\alpha) / 2) P_T$ et $P_{H_2} = (\alpha / 2) P_T$ soit

$$\alpha = 2P_{H_2} / P_T = 0,0249 = 24,9 \%$$

III.4 - Il faut évaluer $\Delta_r G$ à l'instant initial :

$$\Delta_r G_{ini} = \Delta_r G^\circ + RT \ln (n_{H_2} n_{I_2} / n_{HI}^2) = -RT \ln K_1^\circ + RT \ln (n_{H_2} n_{I_2} / n_{HI}^2)$$

Numériquement $\Delta_r G_{ini} = +16,5 \text{ kJmol}^{-1}$: le système n'est pas à l'équilibre et évolue dans le sens inverse de celui de l'écriture c'est à dire dans le sens de formation de HI.

Influence de T

La valeur de la constante d'équilibre diminue lorsqu'on diminue la température, on peut donc en déduire que la réaction est endothermique et donc $\Delta_r H^\circ > 0$

En intégrant la loi de Van't Hoff et en supposant que dans l'intervalle de température [769, 900], l'enthalpie standard de réaction peut être considérée constante ; on obtient

$$\ln K_1^\circ - \ln K_1^{\circ} = \Delta_r H^\circ (1/769 - 1/900) \quad \text{d'où } \Delta_r H^\circ = 10,0 \text{ kJmol}^{-1}$$

On trouve bien une valeur positive.

En ce qui concerne l'entropie standard de réaction, $\Delta_r S^\circ = (\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ) / T = (\Delta_r H^\circ + RT \ln K^\circ) / T$

$$\Delta_r S^\circ = 19,5 \text{ kJmol}^{-1}$$

Equilibres simultanés

II.3.1- D'après la loi d'action des masses, la constante d'équilibre

$$K_2^\circ \text{ s'exprime selon } K_2^\circ = P_{NH_3} P_{HI} / (P^\circ)^2$$

D'autre part $P_{NH_3} = P_{HI}$ et $P_{NH_3} + P_{HI} = P_{totale} = P_1$ d'où $P_{NH_3} = P_{HI} = 1 \text{ bar}$ et $K_2^\circ = 1$

II.3.2 Suite à l'équilibre de dissociation de HI, l'équilibre (2) est déplacé dans le sens de dissociation de $NH_4I_{(s)}$, il y aura donc une quantité plus importante de NH_3 et donc on peut prévoir que la pression totale à l'équilibre (proportionnelle au nombre totale de moles de gaz) sera supérieure.

II.3.3 Soit N le nombre de moles d'iodure d'ammonium initialement introduit, α le coefficient de dissociation de HI, x l'avancement de réaction à l'équilibre associé à l'équilibre de dissociation de l'iodure d'ammonium.

A l'équilibre, on peut alors dresser le bilan de matière :

NH₄I : N- x
NH₃ : x

HI : x(1-2α)

N₂ : α x

I₂ : α x

nombre total de moles gazeuses : 2x

La loi d'action des masses s'exprime alors selon : $K'_1 = \frac{x^2 \alpha^2}{x^2 (1-2\alpha)^2} = \frac{\alpha^2}{(1-2\alpha)^2}$ et

$$K_2^\circ = \frac{xx(1-2\alpha)P_{\text{totale}}^2}{n_{\text{total}}^2 P^\circ{}^2} = \frac{x^2(1-2\alpha)P_{\text{totale}}^2}{(2x)^2 P^\circ{}^2} = \frac{(1-2\alpha)P_{\text{totale}}^2}{4P^\circ{}^2}$$

A partir de la valeur de K_1° (769), on détermine α puis en reportant dans l'expression de K_2° , on détermine la pression totale à l'équilibre :

$$\alpha = 0,114 \text{ et } P_{\text{totale}} = 2,28 \text{ bars}$$

Les fractions molaires vérifient alors :

$$\text{NH}_3 : x / 2x = 0,5$$

$$\text{HI} : (1-2\alpha) / 2 = 0,386$$

$$\text{H}_2 : \alpha / 2 = 0,0570$$

$$\text{I}_2 : \alpha / 2 = 0,0570$$