TD: Système physico-chimque et évolution

1 Constante d'équilibre en phase gaz

On étudie dans cet exercice l'équilibre de dimérisation du chlorure d'hydrogène décrit par l'équation-bilan :

$$2 \operatorname{HCl}(g) = (\operatorname{HCl})_2(g)$$
.

La constante d'équilibre à la température T est notée K_1° .

- 1. Rappeler à la température T le lien entre les pressions partielles à l'équilibre, p° et la constante d'équilibre K_1° .
- 2. Dans l'hypothèse où les gaz sont parfaits, établir le lien entre la pression partielle et la concentration d'un constituant gazeux. En déduire l'expression de la concentration en dimère $(HCl)_2$ en phase gazeuse, notée $[(HCl)_2]$, en fonction de la concentration de HCl en phase gazeuse, notée [HCl], R (constante des gaz parfaits), T, p° et K_1° .

2 Fluoration du dioxyde d'uranium

On considère la réaction :

$$UO_2(s) + 4 HF(g) = UF_4(s) + 2 H_2O(g)$$
.

On maintient la température égale à 700 K et la pression totale à 1 bar. La constante d'équilibre à 700 K est égale à $K^{\circ} = 6.8 \cdot 10^{4}$. Chaque solide constitue une phase solide pure.

- 1. Si on part de 1,0 mol de dioxyde d'uranium UO_2 et de 1,0 mol de fluorure d'hydrogène HF, quelle sera la composition finale du système?
- **2.** Même question en partant de $0.10 \,\text{mol}$ de dioxyde d'uranium UO_2 et de $1.0 \,\text{mol}$ de fluorure d'hydrogène HF. Que remarque-t-on dans ce cas?

3 Dissolution d'un solide en solution aqueuse

On étudie à 298 K une solution contenant 0,01 mol d'hydroxyde de cadmium $Cd(OH)_{2(s)}$. Le volume de la solution est égal à $V_0 = 100$ mL. On ajoute n mol d'ammoniac NH_3 sans variation de volume, de façon à dissoudre 99 % du solide présent sous forme d'ions $[Cd(NH_3)_4]_{(aq)}^{2+}$. Le bilan de la réaction de dissolution du solide s'écrit :

$$Cd(OH)_2(s) + 4NH_3(aq) = [Cd(NH_3)_4]_2^+(aq) + 2HO^-(aq)$$
.

On donne à 298 K les valeurs de constantes d'équilibre :

$$Cd(OH)_2(s) = Cd^{2+}(aq) + 2HO^{-}(aq)$$

$$Cd^{2+}(aq) + 4\,NH_3(aq) {=} [Cd(NH_3)_4]^{2+}(aq)$$

Damien Riou 1 Lycée Buffon

avec $K_2^{\circ} = 10^{-14}$ pour la deuxième équation et $K_3^{\circ} = 10^7$ pour la troisième.

- 1. Calculer la constante d'équilibre K_1° à 298 K relative au premier équilibre étudié.
- **2.** Calculer la valeur de n.

4 Constante d'équilibre et quotient de réaction

Un mode de préparation industrielle du dihydrogène met en jeu la réaction en phase gazeuse d'équation suivante :

$$CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3H_2(g)$$
.

La réaction se déroule sous une pression totale constante $p_{tot} = 10$ bar. La température du système demeure constante et telle que la constante d'équilibre K° est égale à 15. Initialement le système contient 10 mol de méthane, 30 mol d'eau, 5 mol de monoxyde de carbone et 15 mol de dihydrogène.

- 1. Exprimer la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants et de $p^{\circ} = 1$ bar.
- **2.** Exprimer le quotient de réaction Q en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale p_{tot} et de $p^{\circ} = 1$ bar. Calculer la valeur de Q dans l'état initial.
- 3. Le système est-il à l'équilibre thermodynamique? Justifier la réponse.
- **4.** Si le système n'est pas à l'équilibre, dans quel sens se produira l'évolution? Dans un nouvel état initial, le système ne contient que 10 mol de méthane et 10 mol d'eau.
- 5. Déterminer la composition du système à l'équilibre, en partant de ce nouvel état initial. La pression totale reste égale à 10 bar.
- **6.** Au système dans l'état d'équilibre précédemment obtenu, on ajoute de façon isotherme et isobare (température et pression constantes), une mole de monoxyde de carbone. Dans quel sens se produira l'évolution ultérieure du système? Justifier.

5 Composition de la vodka

La vodka correspond à un mélange eau-alcool à 44,7°, c'est-à-dire qu'un litre de vodka renferme 447 mL d'alcool.

On donne : $M_{\rm H_2O}=18\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}},\,M_{\rm CH_3CH_2OH}=46\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$ et densité de l'éthanol d=0,7904.

- 1. Calculer la composition massique de la vodka.
- 2. Calculer les fractions molaires de l'éau et de l'éthanol dans le mélange.

Damien Riou 2 Lycée Buffon