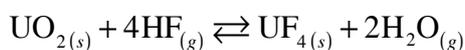


## Systèmes physico-chimiques et équilibres

### Exercice n°1 (★)

On considère la réaction :

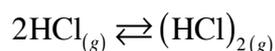


On maintient la température égale à  $700\text{ K}$  et à la pression  $1\text{ bar}$ . La constante d'équilibre à  $700\text{ K}$  est  $K^\circ = 6,8 \times 10^4$ . Chaque solide forme une phase solide pure.

1. Si on part de  $1,0\text{ mol}$  de dioxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  et de  $1,0\text{ mol}$  de fluorure d'hydrogène  $\text{HF}$ , quelle sera la composition finale du système ?
2. Même question en partant de  $0,1\text{ mol}$  de dioxyde d'uranium et de  $1,0\text{ mol}$  de fluorure d'hydrogène. Que remarque-t-on dans ce cas ?

### Exercice n°2 (★)

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



La constante d'équilibre à la température  $T$  est notée  $K_1^\circ(T)$ .

1. Rappeler à la température  $T$  le lien entre les pressions partielles à l'équilibre,  $P^\circ$  et la constante d'équilibre  $K_1^\circ(T)$ .
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  $(\text{HCl})_{2(g)}$  en phase gazeuse, notée  $[(\text{HCl})_{2(g)}]$ , en fonction de la concentration de  $\text{HCl}_{(g)}$  en phase gazeuse, notée  $[(\text{HCl})_{(g)}]$ ,  $R$  (constante des gaz parfaits),  $T$ ,  $P^\circ$  et  $K_1^\circ(T)$ .

### Exercice n°3 (★ ★)

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



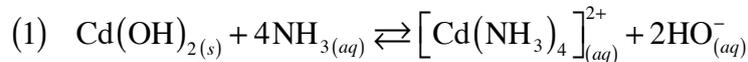
La réaction se déroule sous une pression totale constante  $P_{\text{tot}} = 10\text{ bar}$ . La température du système demeure constante et telle que la constante d'équilibre  $K^\circ$  est égale à  $15$ . Initialement, le système contient  $10\text{ mol}$  de méthane,  $30\text{ mol}$  d'eau,  $5\text{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

1. Exprimer la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants et de  $P^\circ$ .
2. Exprimer le quotient de réaction  $Q$  en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants, de la pression totale  $P_{\text{tot}}$  et de  $P^\circ$ . Calculer la valeur de  $Q$  dans l'état initial.
3. Le système est-il à l'équilibre thermodynamique ? Justifier la réponse.

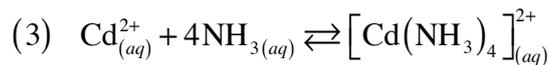
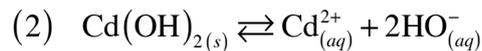
4. Si le système n'est pas à l'équilibre, dans quel sens se produira l'évolution ?  
 Dans un nouvel état initial, le système ne contient que 10 mol de méthane et 10 mol d'eau.
5. Déterminer la composition du système à l'équilibre en partant de ce nouvel état initial.  
 La pression totale reste égale 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.

### Exercice n°4 (★ ★)

On étudie à 298 K une solution contenant 0,01 mol d'hydroxyde de cadmium  $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$ .  
 Le volume de la solution est égale à  $V_0 = 100 \text{ mL}$ . On ajoute  $n$  moles de d'ammoniac  $\text{NH}_{3(aq)}$  sans variation de volume, de façon à dissoudre 99% du solide sous forme d'ions  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_{(aq)}^{2+}$ . Le bilan de réaction de dissolution du solide s'écrit :



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

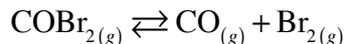


$$K_2^\circ = 10^{-14} ; K_3^\circ = 10^7$$

- Calculer la constante d'équilibre  $K_1^\circ$  associée à la première réaction à 298 K .
- Calculer la valeur de  $n$  .

### Exercice n°5 (★ ★)

Un récipient de volume  $V_0 = 2 \text{ L}$  contient initialement 0,5 mol de  $\text{COBr}_2$ , qui se décompose à une température de 346 K selon la réaction :



Tous les gaz sont supposés parfaits.

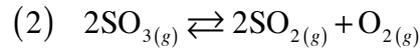
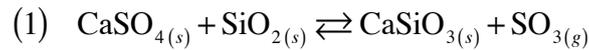
- Déterminer la composition du système à l'équilibre, sachant que la constante d'équilibre à 346 K est  $K^\circ = 5,46$ .
- Calculer le pourcentage de  $\text{COBr}_2$  décomposé à cette température.
- L'équilibre précédent étant réalisé, on ajoute 2 mol de monoxyde de carbone CO (de façon isotherme). Calculer le quotient de réaction juste après l'ajout et conclure quant à l'évolution ultérieure du système.
- Déterminer la composition du système lorsqu'un nouvel état d'équilibre est atteint.

Donnée :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

### Exercice n°6 (★ ★ ★)

Nous étudions dans cet exercice la décomposition thermique du gypse (sulfate de calcium  $\text{CaSO}_{4(s)}$ ) en présence de sable (constitué de silice  $\text{SiO}_{2(s)}$ ) conduisant au silicate de

calcium  $\text{CaSiO}_{3(s)}$ . Le ciment (dit Portland) est obtenu par cette voie en chauffant le mélange précédent en présence de charbon et d'argile. Ce procédé met en jeu les deux équilibres simultanés suivants :



A  $T = 1400 \text{ K}$ , les constantes des équilibres sont respectivement :

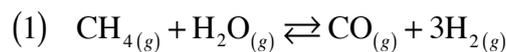
$$K_1^\circ = 0,95 \quad \text{et} \quad K_2^\circ = 400$$

1. Nous supposons initialement que le milieu contient uniquement  $\text{CaSO}_{4(s)}$  et  $\text{SiO}_{2(s)}$ . Exprimer les constantes d'équilibre en fonction des seules pressions partielles  $P_{\text{SO}_3}$  et  $P_{\text{O}_2}$  à l'équilibre et de la pression standard  $P^\circ$ .
2. En déduire alors les valeurs des pressions  $P_{\text{SO}_3}$ ,  $P_{\text{O}_2}$  et  $P_{\text{SO}_2}$  à l'équilibre. Dans un récipient de volume fixe  $V = 10 \text{ L}$  initialement vide, on introduit  $1 \text{ mol}$  de  $\text{CaSO}_{4(s)}$  et  $1 \text{ mol}$  de  $\text{SiO}_{2(s)}$  à la température  $T = 1400 \text{ K}$  maintenue constante. On constate que les deux solides  $\text{CaSO}_{4(s)}$  et  $\text{SiO}_{2(s)}$  sont présents à l'équilibre.
3. Calculer à l'équilibre les avancements  $\xi_1$  et  $\xi_2$  respectifs des deux réactions. En déduire les quantités de matière de  $\text{CaSO}_{4(s)}$  et  $\text{SiO}_{2(s)}$  présents à l'équilibre.

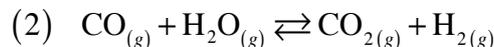
Donnée :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

### Exercice n°7 (★ ★ ★)

Le vaporeformage du méthane issu du gaz naturel est réalisé à  $T_1 = 1100 \text{ K}$  sous une pression égale à  $5 \text{ bar}$  en faisant réagir le méthane avec de la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur à base de nickel. L'équation bilan de la réaction équilibrée mise en jeu s'écrit :



Le monoxyde de carbone formé et l'eau présente dans le réacteur réagissent pour donner du dioxyde de carbone et du dihydrogène selon l'équation bilan :



Les constantes d'équilibre à  $1100 \text{ K}$  sont données respectivement par  $K_1^\circ = 315$  et  $K_2^\circ = 0,99$ . On introduit dans un réacteur isotherme ( $T_1 = 1100 \text{ K}$ ) et isobare ( $P = 5 \text{ bar}$ )  $1 \text{ mol}$  de méthane et  $3 \text{ mol}$  de vapeur d'eau.

1. Exprimer les quantités de matière  $n(\text{CH}_4)$ ,  $n(\text{H}_2\text{O})$ ,  $n(\text{CO})$ ,  $n(\text{H}_2)$  et  $n(\text{CO}_2)$  ainsi que la quantité de matière totale gazeuse  $n_{\text{tot}}^g$  à la sortie du réacteur en fonction des avancements  $\xi_1$  et  $\xi_2$ .
2. Pour  $\xi_1 = 0,965 \text{ mol}$  et  $\xi_2 = 0,300 \text{ mol}$ , calculer les quotients réactionnels  $Q_1$  et  $Q_2$  des deux réactions. Comparer les quotients de réaction obtenus aux constantes d'équilibre et commenter les résultats obtenus.