

LC70 Évolution d'un système chimique

26 mai 2022

Niveau : MPSI

Déterminer, à l'aide d'un langage de programmation, l'état final d'un système, siège d'une transformation, modélisée par une réaction à partir des conditions initiales et valeur de la constante d'équilibre.

1 Objectifs pédagogiques-extraits des programmes

-Évolution d'un système lors d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction chimique : avancement, activité, quotient réactionnel, critère d'évolution.

-Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque.

-Composition chimique du système dans l'état final : état d'équilibre chimique, transformation totale.

2 Messages forts de la LP

-Identifier un état d'équilibre chimique.

-Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique ou de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

Capacité numérique : déterminer, à l'aide d'un langage de programmation, l'état final d'un système, siège d'une transformation, modélisée par une réaction à partir des conditions initiales et valeur de la constante d'équilibre.

Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange dans le cas de solutions aqueuses très diluées ou de mélanges de gaz parfaits avec référence à l'état standard.

Exprimer le quotient réactionnel.

Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique.

3 Prérequis

Réaction acido-basique et redox.

Capacité expérimentale de suivi de réaction ? type conductimétrie/spectro/pH-métrie

Le cours d'introduction de MPSI sur les systèmes physico-chimiques (espèces chimiques, quantité de matière, fraction molaire, pression partielle, modélisation d'une transformation, tableau d'avancement,...)

4 Plan

4.1 Plan général

I. Évolution chimique d'un système

1. Des réactions totales et équilibrées
2. Activité d'une espèce
3. Loi de Gulbert et Waage

II. État final d'un système

1. Réaction acido-basique : titrage du vinaigre par la soude, mesure de pH-métrie
2. Réaction industrielle : synthèse de l'ammoniac.

4.2 Développements

Intro : On s'intéresse ici à la façon de prévoir la composition d'un système après une transformation.
Exemple : la synthèse de l'ammoniac, pourquoi utilise-t-on une pression de 300bars?

I.1. L'état final d'un mélange réactionnel est atteint lorsque le système n'évolue plus à l'échelle macro. Les quantités de matières sont stationnaires.

Réaction totale : le mélange réactionnel évolue jusqu'à disparition totale d'un des réactifs, le réactif limitant.

Réaction équilibrée : la réaction a lieu jusqu'à un état final dit état d'équilibre dans lequel tous les constituants intervenant dans l'équation bilan coexistent avec des quantités de matière qui n'évoluent plus. Il s'agit d'un équilibre dynamique.

Une réaction chimique s'écrit, dans le cas le plus général, $\sum \nu_i A_i = 0$ avec μ_i les coefficients stoechiométrique algébrique (positif pour des produits et négatifs pour des réactifs)

exemple acide éthanique + eau = réaction équilibrée
vs dissolution du sel dans l'eau = réaction totale (il n'y a alors pas d'équilibre).

I.2. L'activité d'un constituant physico chimique k dans un mélange est une grandeur sans dimension notée a_k et qui caractérise le constituant dans un système d'un point de vue thermo.

Pour un solvant l'activité de 1 pour un soluté $a_k = \frac{C}{C^o}$ avec C^o la concentration standard égale à 1mol/L.
Pour un liquide dans un mélange idéal de liquide $a_k = x_k$, la fraction molaire. Un mélange idéal est un modèle dans lequel les constituants se comportent comme s'ils étaient seuls dans leur phase. Ils ne font pas différences entre eux même et les autres composants du système.

Pour une phase condensée $a_k = 1$

Pour un gaz parfait dans un mélange idéal de gaz parfaits $a_k = \frac{P_k}{P^o}$ avec $P^o = 1bar$. De même, dans un mélange idéal de gaz parfait on considère que tous les gaz présents sont des gaz parfaits (ie pas de collisions) seuls dans leur phase.

Faire un tableau sur slide. + ajouter des exemples (se baser sur la synthèse de l'ammoniac et le mélange eau acide éthanique)

Les activités servent à généraliser l'expression du quotient de réaction déjà connue. $Q_r = \prod a_i^{\nu_i}$

I.3. La loi de Gulbert et Waage, parfois appelée pour des raisons historiques, loi d'action de masse permet de caractériser un système à l'équilibre. En effet, cette loi (connue à priori) relie le quotient de réaction (une grandeur adimensionnée qui dépend du système et du temps, de la température etc) à la constante d'équilibre qui ne dépend que de la réaction étudiée, de son écriture et de la température.

à l'équilibre, $K^o(T) = Q_r(eq)$
ou encore, $K^o(T) = \prod a_i^{\nu_i}(eq)$

Les quantités initiales des constituants n'interviennent pas ici.

On en déduit une condition d'évolution $Q_r=K$: le système n'évolue pas
 $Q_r>K$ le système évolue dans le sens indirect
 $Q_r<K$ le système évolue dans le sens direct.

II.1. Application : $CH_3COOH + H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$

Remarque : on symbolise les réactions équilibrées par des doubles flèches et les réactions totales par des flèches simples dans le sens de la réaction.

On va montrer ici que K ne dépend que de la température et non de la concentration initiale des constituants. On écrit donc le quotient de réaction et la constante d'équilibre.

	$CH_3COOH_{aq} +$	$H_2O_l \leftrightarrow$	$CH_3COO^-_{aq}$	$H_3O^+_{aq}$	
état initial	$n_0 = C_0 V_0$	excès	0	0	On note x la concen-
état quelconque	$n_0 - \xi$	excès	ξ	ξ	
état final	$n_0 - \xi_f$	excès	ξ_f	ξ_f	
état final en concentration	$(n_0 - \xi_f)/(V_0 + V_e)$	excès	$\xi_f/(V_0 + V_e)$	$\xi_f/(V_0 + V_e)$	

tration en H_3O^+ , on obtient $Q_r = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]C^o} = \frac{\frac{\xi_f^2}{V_0}}{\frac{n_0 - \xi_f}{V_0}} = \frac{\xi_f^2}{n_0 - \xi_f} = \frac{x^2}{C_0 - x}$

$$K^o = \frac{[CH_3COO^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}C^o}$$

La loi de Kohlrausch prévoit $\sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-})x$, en mesurant la conductivité on remonte à x et donc à l'avancement de la réaction.

manip : mesure de la conductivité pour différentes concentrations afin de remonter à K + différentes températures

On a K , on en déduit la composition du système à l'équilibre. Vs si on a l'état d'équilibre on en déduit K

II.2. On considère un mélange dans lequel sont présents tous les constituants intervenant dans l'équation de réaction. Exemple synthèse de l'ammoniac via procédé Haber. On veut vérifier le sens de réaction.

$$Q_r = \frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2}n_{H_2}^3} \frac{P^{o2}n_{tot,gaz}^2}{P_{tot}^2}$$

Analyse de l'expression, on veut K le plus grand possible, donc Q le plus petit possible afin de forcer la réaction dans le sens direct. On en déduit qu'on devrait choisir des pressions grandes. C'est effectivement le cas. **manip** : faire tourner le code, montrer que l'augmentation de pression augmente les quantités produites, montrer que la variation des quantités initiales ne change rien, montrer la dépendance en température.

Conclusion/ouverture : sur le dernier graphe du code, on voit que la réaction est favorisée à basses températures mais on utilise en réalité une température de 500°C, pourquoi? => cinétique

5 Remarques et questions associées

5.1 Remarques

5.2 Questions

Déplacement d'équilibre, Loi de Van't Hoff? $\frac{d \ln(K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2}$, c'est quoi H? On les trouve comment? loi de Hess

Mélange idéal? Pour un gaz comportement équivalent à un mélange de gaz parfaits. Pour un liquide il faut mentionner le terme de solution infiniment diluée à 1mol/L.

Définition d'état standard, de grandeur standard.

6 Bibliographie