

LC70: Evolution d'un système chimique. MPSI

I/ Etat final d'un système.

1) Définition.

L'état final d'un mélange réactionnel est atteint quand le système n'évolue plus à l'échelle macroscopique. Les quantités de matière sont alors invariantes.

2) Réaction totale ou équilibrée.

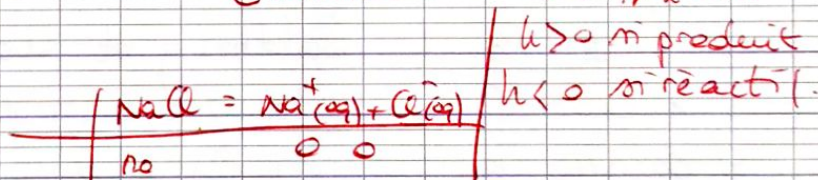
- Réaction totale : le mélange réactionnel évolue jusqu'à disparition totale d'un des réactifs : le réactif limitant.

DIAPHO

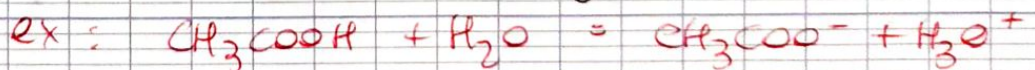
Ecrire : $\sum \nu_k A_k = 0$

diapo.

ex :



- 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 qdm qui n'évoluent plus. Il s'agit d'un équilibre dynamique.

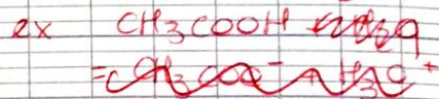


Remarque : peu de réactions sont réellement totales, on dit souvent qu'une réaction est quasi-totale ou quantitative.

3) Activité d'un constituant.

L'activité d'un constituant physicochimique h dans un mélange est une grandeur non dimensionnée notée a_h qui caractérise le constituant dans un système d'un point de vue thermodynamique.

$$a_h = \frac{[CH_3COOH]}{C^\circ}$$



Pour un solvant: $a_h = 1$

soluté: $a_h = \frac{[A_h]}{C^\circ}$ avec $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

Pour une phase condensée pure (solide ou liquide):
 $a_h = 1$.

Pour un liquide dans un mélange de liquides:
 $a_h = x_h$ (vue préévidemment).

ex: $a_{NaCl(s)} = 1$

HBP: $a_h = \frac{P_h}{P^\circ}$ avec $P^\circ = 1 \text{ bar}$

ex: $NH_3(g)$ $a_{NH_3} = \frac{P_{NH_3}}{P^\circ}$

II/ Loi de Guldberg et Waage.

1) Énoncé

quelles que soient les quantités initiales des différents constituants intervenant dans une équation bilan équilibrée, à l'état final d'équilibre, les activités des différents constituants vérifient la relation:

$$K^\circ(T) = \prod a_{h,eq}^{v_h}$$

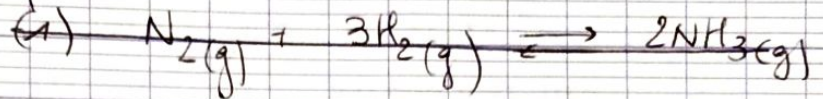
2) Définition:

la grandeur K° est appelée constante d'équilibre est une grandeur non dimensionnée qui dépend de la réaction étudiée, de l'écriture de son équation bilan et de la température.

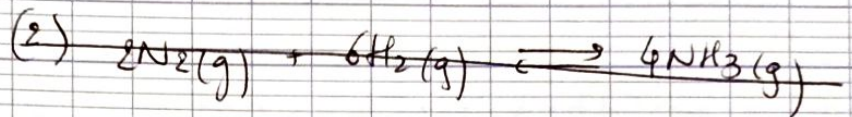
exemple: borax diapo.

d'abord

ex. à l'éq.



$$K_1^\circ(T) = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3}$$



$$K_2^\circ(T) = \frac{a_{\text{NH}_3}^4}{a_{\text{N}_2}^2 a_{\text{H}_2}^6} = K_1^\circ(T)^2$$

3) Utilisations :

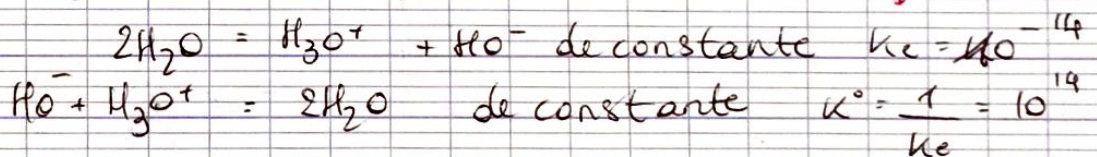
exemple
CH₃COOH exp.
et feuille.

- * On donne K° , donner la composition du système
- * On donne la composition du système à l'état final, en déduire K° .

4) Propriétés :

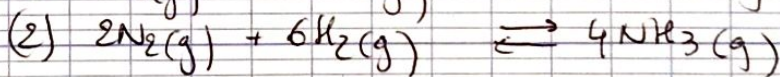
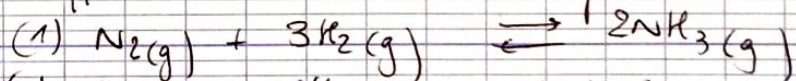
- * sens d'écriture :

à 25°C.



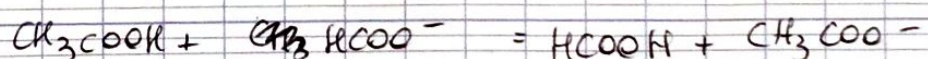
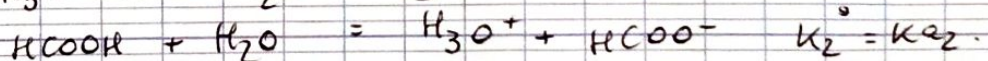
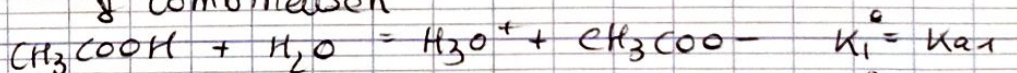
produit
ionique
de l'eau

- * Coefficients stoechiométriques :



$$K_1^\circ(T)^2 = \dots = K_2^\circ(T)$$

* Combinaison



$$K^\circ = \frac{a_{\text{HCOOH}} a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} a_{\text{HCOO}^-}} = \frac{a_{\text{HCOOH}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{HCOO}^-}} \times \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{K_1^\circ}{K_2^\circ}$$

Procédé
Haber
diapo
(1909, prix
Nobel en 1918)

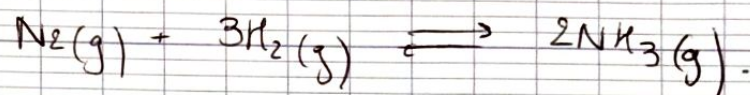
→ fabricatⁿ
d'engrais
et
d'explants.

alors

III / Prédiction du sens d'évolution :

1) Position du problème

On considère un mélange dans lequel sont présents tous les constituants intervenant dans une équation - bilan.



⇒ Dans quel sens évolue la réaction chimique ?
Direct $\rightarrow$ ou indirect $\leftarrow$?

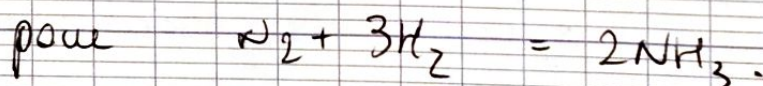
2) Quotient réactionnel.

Grandeur caractérisant le système à un instant quelconque : $Q_r = \frac{\prod_k a_k^{\nu_k}}{P^\circ}$

Remarque : à l'équilibre, $Q_r = K^\circ(T)$.

3) ~~Sens d'évolution spontanée~~

ex :
$$Q_r = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \frac{P^\circ^2}{P_{\text{tot}}^2} \times n_{\text{tot}}^2$$



3) Sens d'évolution spontanée.

Plusieurs cas possibles :

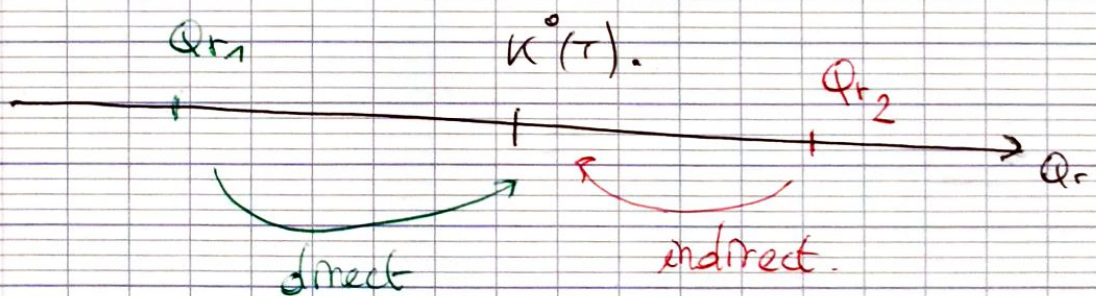
* $Q_r = K^\circ(T)$. On est à l'équilibre. le système n'évolue pas.

* $Q_r < K^\circ(T)$. le système physico-chimique va évoluer pour que Q_r augmente. sens direct.

ex : $n_{NH_3} \uparrow$, $n_{N_2} \downarrow$, $n_{H_2} \downarrow$.

* $Q_r > K^\circ(T)$. le système va évoluer pour que Q_r diminue. sens indirect.

ex : $n_{NH_3} \downarrow$, $n_{N_2} \uparrow$, $n_{H_2} \uparrow$.



Faire le manip acide acétique en + à T en variant de $\neq$ constitutions.

⊕ virer le borax.

⊕ faire la dilution en direct.