

## Equilibre chimique - loi de modération

Q1: Loi d'action de masse:

soit la réaction:



la fonction de concentration:

$$\pi = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Rq: on ne met pas les solides et l'eau (sauf pour l'estérification)

la constante d'équilibre:

$$K = \pi_{eq} = \frac{[C]_g \cdot [D]_g}{[A]_g \cdot [B]_g} \quad (\text{loi d'action de masse})$$

Rq: K ne dépend que de la température et de composition initiale.

Q2: Déterminer l'évolution spontanée:

on compare  $\pi$  et K.

$$\begin{array}{c} \pi < K \quad \quad \quad \pi > K \\ \text{sans directe} \quad K \quad \text{sens inverse} \end{array} \rightarrow \pi$$

Q3: l'estérification - hydrolyse:



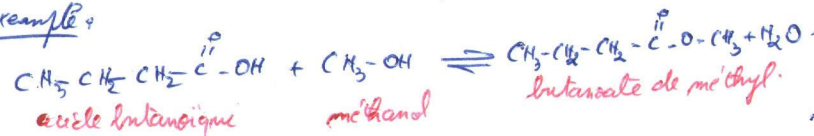
acide:  $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$ : acide ... ique

alcool:  $R'-OH$ : ... ol

ester:  $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R'$ : (acide) ester (alcool)yl

eau:  $H_2O$

exemple:



Propriété:

- lente
- limitée
- athermique.

$$K_{est} = \frac{[ester]_g \cdot [eau]_g}{[acide]_g \cdot [alcool]_g}$$

$$K_{hyd} = \frac{[acide]_g \cdot [alcool]_g}{[ester]_g \cdot [eau]_g}$$

Rq:  $\rightarrow$  souvent  $K=1$   
 $\rightarrow K_{est}, K_{hyd}$  ne dépend que de la composition initiale.

Q4: loi de modération:

le sys est déjà en équilibre, on modifie l'un des facteurs d'équilibre pour le faire déplacer dans un sens:

$\rightarrow$  les 3 facteurs d'équilibre:

- concentration
- température
- pression

$\rightarrow$  si  $^{\circ}C \uparrow$ , l'éq se déplace dans le sens pour diminuer cette augmentation.

$\rightarrow$  si  $^{\circ}T \uparrow$ , " " " " endothermique

si  $^{\circ}T \downarrow$ , " " " " exothermique

$\rightarrow$  si  $^{\circ}P \uparrow$ , " " " " pour diminuer le nombre de mole totale gazeux (تصغیر الكبر)

si  $^{\circ}P \downarrow$ , " " " " pour augmenter le nombre de mole totale gazeux (تکبیر الكبر)

exemple:



PA: l'équilibre se déplace dans le sens inverse pour diminuer le nombre de mole totale gazeux.



si PA: l'éq se déplace dans le sens direct pour augmenter le nombre de mole totale gazeux.

Rappel : nombre de mole (quantité de matière)

$$n = C \cdot V \quad (\text{pour les solides et les liquides})$$

$$n = \frac{V}{V_m} \quad (\text{pour les gaz : } V_m = 22,4 \text{ L.mol}^{-1} \text{ ou } V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1})$$

Soit la réaction suivante :



$$\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b} = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d}$$

donc l'idée est de chercher tjrs le nombre de mole puis déterminer (la masse, la concentration, ...)

Rq importante :

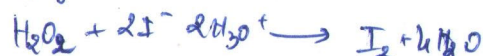
→ si  $\frac{n_A}{a} \neq \frac{n_B}{b}$  on dit que le mélange n'est pas en proportion stoechiométrique.

si  $\frac{n_A}{a} > \frac{n_B}{b}$  A : réactif en excès  
B : réactif en défaut limitant.

### Cinétique chimique

Cinétique = vitesse.

les réactions chimiques :



### Cinétique chimique

Q<sub>1</sub> : Tableau d'avancement :

Equation	$S_2O_8^{2-}$	$2I^-$	$I_2$	$2SO_4^{2-}$
état initial	$n_{01}$	$n_{02}$	0	0
état en cours	$n_{01} - x$	$n_{02} - 2x$	$x$	$2x$
état final	$n_{01} - x_f$	$n_{02} - 2x_f$	$x_f$	$2x_f$

Rq : si on trouve  $H_2O^+$  on met en excès.

Q<sub>2</sub> : Calculer le taux d'avancement final  $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$

$x_f$  : l'avancement final

- donnée ex:  $x_f = 2 \text{ mol.}$
- courbe  $x_f \rightarrow t$
- le réactif limitant ex:  $S_2O_8^{2-}$   
 $n(S_2O_8^{2-})_f = 0 \Leftrightarrow n_{01} - x_f = 0 \Rightarrow x_f = n_{01}$

$x_{max}$  : l'avancement maximal.

il doit vérifier les deux inégalités suivantes.

$$\begin{cases} n_{01} - x_{max} > 0 \\ n_{02} - 2x_{max} > 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n_{01} - x_{max} = 0 \\ n_{02} - 2x_{max} = 0 \end{cases}$$

→  $\begin{cases} x_{max} = n_{01} \\ x_{max} = \frac{n_{02}}{2} \end{cases}$  la plus petite vérifie les 2 inégalités.

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$$

si  $\tau_f = 1 \Rightarrow x_f = x_{max}$  (réaction totale)  
si  $\tau_f < 1 \Rightarrow x_f < x_{max}$  (réaction limitée)

Q<sub>5</sub> : facteurs cinétiques :

pour augmenter la vitesse on utilise 3 facteurs cinétiques :

Q<sub>3</sub> : Déterminer la composition finale du sys : c-à-d de déterminer le nombre de mole de chaque constituant à l'état final. (après le calcul de  $x_f$ )

$$n(S_2O_8^{2-})_f = n_{01} - x_f = \dots \text{ mol}$$

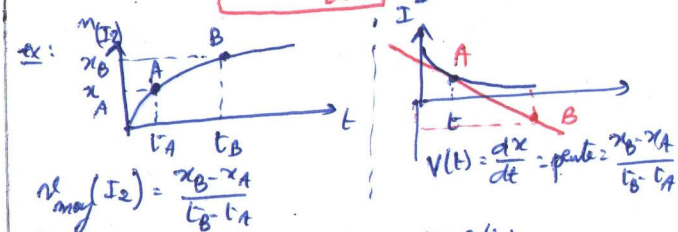
$$n(I^-)_f = n_{02} - 2x_f = \dots \text{ mol}$$

$$n(I_2)_f = x_f ; n(SO_4^{2-}) = 2x_f$$

Q<sub>4</sub> : Calculer la vitesse à partir d'une courbe :

vitesse

- moyenne : entre deux instants  $t_A$  et  $t_B$   
 $v_{moy} = \frac{x_B - x_A}{t_B - t_A} \text{ mol.l}^{-1}.s^{-1}$
- instantanée : à un instant  $t$   
 $v(t) = \frac{dx}{dt}$  (la pente à la courbe est)



Rq → la différence entre  $v_{moy}$  et  $v(t)$

et : dans  $v_{moy}$  A et B de la courbe  
dans  $v(t)$  A et B de la tangente à la courbe

→ la vitesse de formation est positive (produit)  
de disparition est négative (réactif).

→ la vitesse volumique :  $v_{vol} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = \frac{d[C]}{dt} \text{ mol.l}^{-1}.s^{-1}$

→ Concentration des réactifs  
→ température  
→ Catalyseur