

Évolution d'un système au cours d'une transformation chimique

I- Étude de l'évolution des quantités de matière

1°) Système chimique et équation d'une réaction

- État initial : Considérons deux réactifs A et B, présents dans un récipient dans les quantités respectives n_A^o et n_B^o à la pression P et à la température T.
- État final : Une analyse chimique du système révèle la présence de deux produits C et D présents dans les quantités respectives n_A^f et n_B^f et d'un réactif restant à la pression P et à la température T.
- L'équation de la réaction symbolisant la transformation chimique observée s'écrit :
$$a A + b B \rightarrow c C + d D$$

2°) Avancement de la réaction x

- L'équation nous indique que si « a moles de A » réagissent avec « b moles de B », alors il se forme « c moles de C » et « d moles de D ».
 - Mais dans l'hypothèse d'une transformation *se produisant x fois* : « a.x moles de A » et « b.x moles de B » réagissent entre elles en formant « c.x moles de C » et « d.x moles de D ».
 - La grandeur **x** est appelée **avancement de la réaction**, s'exprime en **mol** et permet de suivre l'évolution d'une transformation chimique.
- Rassemblons les informations caractérisant le système chimique dans un tableau d'avancement :

Équation chimique		a A + b B → c C + d D			
État	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Initial	0	n_A^o	n_B^o	0	0
Intermédiaire	x	$n_A^o - a.x$	$n_B^o - b.x$	0 + c.x	0 + d.x

- Rq. :**
- Le terme n_A^o représente la quantité de matière de A présente dans le système chimique dans l'état **initial**.
 - Le terme a.x représente la quantité de matière de A ayant réagi au cours de la transformation à la date t intermédiaire entre l'état initial et l'état final.
 - Le terme $n_A^f = n_A^o - a.x$ représente la quantité de matière de A restante dans le système chimique à la date t intermédiaire entre l'état initial et l'état final.

3°) État initial et réactif limitant

- Tant que le système contient des réactifs, la réaction se poursuit.
- La réaction s'achève lorsque les deux réactifs sont épuisés, ou lorsque l'un des deux est entièrement consommé : l'avancement x prendra alors une valeur constante appelée avancement maximal et notée x_{Max} dépendant des conditions initiales de l'expérience :

- Lorsque le réactif A s'épuise : $n_A^f = 0$ soit $n_A^o - a.x_1 = 0$ soit $x_1 = \frac{n_A^o}{a}$
- Lorsque le réactif B s'épuise : $n_B^f = 0$ soit $n_B^o - b.x_2 = 0$ soit $x_2 = \frac{n_B^o}{b}$
- Si $x_1 < x_2$ alors la réaction s'arrêtera par manque de réactif A, et x_{Max} prendra la valeur de x_1 : $x_{Max} = x_1$
Le réactif A sera appelé le **réactif limitant**, et le réactif B le **réactif en excès**.
- Si $x_2 < x_1$ alors la réaction s'arrêtera par manque de réactif B, et x_{Max} prendra la valeur de x_2 : $x_{Max} = x_2$
Le réactif B sera appelé le **réactif limitant**, et le réactif A le **réactif en excès**.

4°) Avancement maximal et état final

a) Expressions générales

Les quantités de matière des deux produits, ainsi que celle du réactif en excès, peuvent se déterminer puisqu'elles dépendent de l'avancement maximal x_{Max} :

Équation chimique		a A + b B → c C + d D			
État	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Final	x_{Max}	$n_A^\circ - a \cdot x_{\text{Max}}$	$n_B^\circ - b \cdot x_{\text{Max}}$	$c \cdot x_{\text{Max}}$	$d \cdot x_{\text{Max}}$

b) Cas de la présence d'un réactif limitant

- Si le réactif A est limitant, $x_{\text{Max}} = x_1 = \frac{n_A^\circ}{a}$

Équation chimique		a A + b B → c C + d D			
État	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Final	x_{Max}	0	$n_B^\circ - b \cdot \frac{n_A^\circ}{a}$	$c \cdot \frac{n_A^\circ}{a}$	$d \cdot \frac{n_A^\circ}{a}$

- Si le réactif B est limitant, $x_{\text{Max}} = x_2 = \frac{n_B^\circ}{b}$

Équation chimique		a A + b B → c C + d D			
État	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Final	x_{Max}	$n_A^\circ - a \cdot \frac{n_B^\circ}{b}$	0	$c \cdot \frac{n_B^\circ}{b}$	$d \cdot \frac{n_B^\circ}{b}$

c) Cas d'un mélange initial stœchiométrique

- Un **mélange initial** est qualifié de **stœchiométrique** lorsque les quantités de matière des réactifs sont dans les mêmes proportions que celles indiquées par les nombres stœchiométriques apparaissant dans l'équation chimique, soit : $\frac{n_A^\circ}{n_B^\circ} = \frac{a}{b}$

- Conséquence : Si $\frac{n_A^\circ}{n_B^\circ} = \frac{a}{b}$ alors $\frac{n_A^\circ}{a} = \frac{n_B^\circ}{b}$ soit $x_1 = x_2 = x_{\text{Max}}$

Lorsqu'un mélange initial est stœchiométrique, le système chimique ne possède plus aucun réactif dans l'état final.

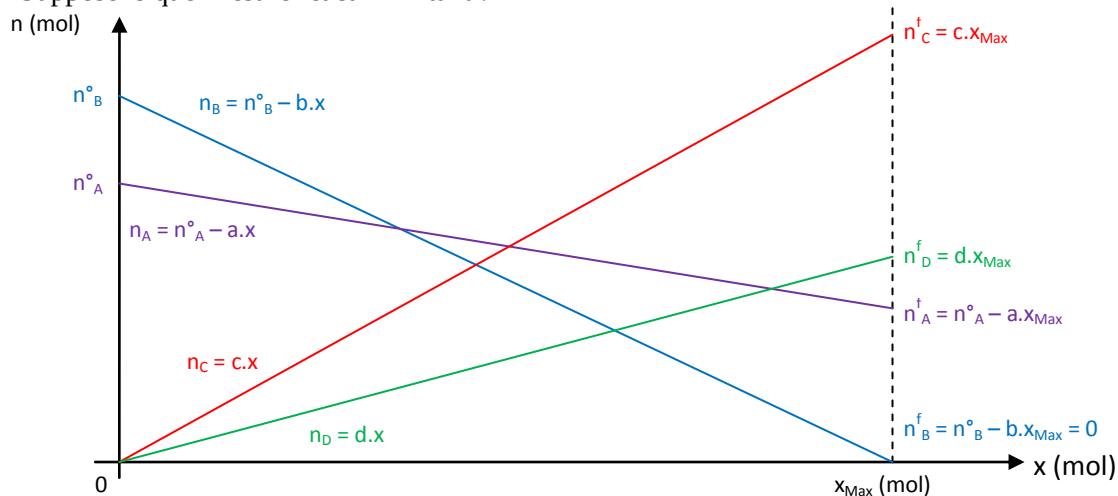
Équation chimique		a A + b B → c C + d D			
État	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Final	x_{Max}	0	0	$c \cdot x_{\text{Max}}$	$d \cdot x_{\text{Max}}$

5°) Représentation graphique de l'évolution des quantités de matière

Considérons la réaction d'équation chimique : $a A + b B \rightarrow c C + d D$

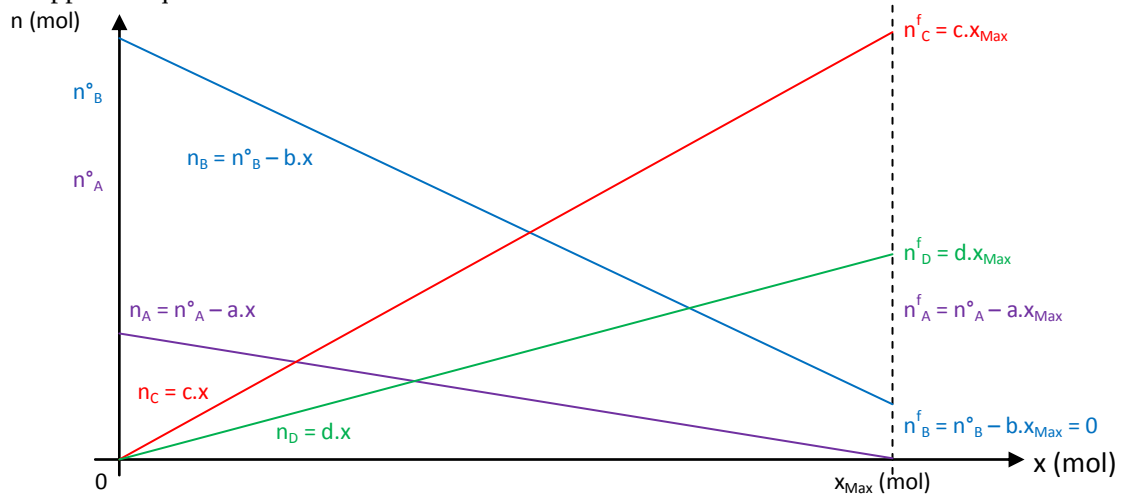
a) Cas de la présence d'un réactif limitant

- Supposons que B est le réactif limitant :



Rq. : $n_B = n_B^\circ - b \cdot x$, $n_A = n_A^\circ - a \cdot x$, $n_C = c \cdot x$ et $n_D = d \cdot x$ correspondent aux équations (de la forme $y = a \cdot x + b$) des quatre droites tracées.

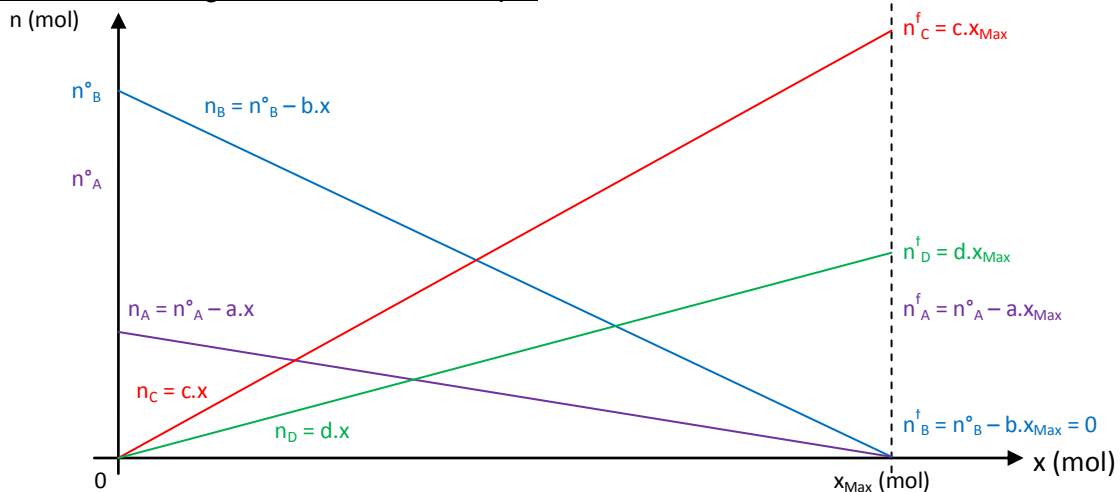
- Supposons que A est le réactif limitant :



Rq. 1 : Les deux droites d'équation $n_B = n_B^0 - b.x$ et $n_A = n_A^0 - a.x$ possèdent le même coefficient directeur, respectivement $-b$ et $-a$, (donc la même pente négative) que dans le paragraphe précédent.

Rq. 2 : Les deux droites d'équation $n_C = c.x$ et $n_D = d.x$ possèdent la même équation que dans le paragraphe précédent.

b) Cas d'un mélange initial stœchiométrique



Rq. : Les quantités de matière n_B et n_A s'annulent pour la même valeur d'avancement final x_{Max} .

6°) Cas particulier d'une réaction formant des gaz

L'équation d'état des gaz parfaits permet de connaître :

- Le volume V de l'enceinte contenant le système chimique si la pression P y régnant et la quantité de matière totale n_T présente dans l'enceinte sont connues :

$$P.V = n_T . R . T \quad \text{soit} \quad \boxed{V = \frac{n_T . R . T}{P}}$$

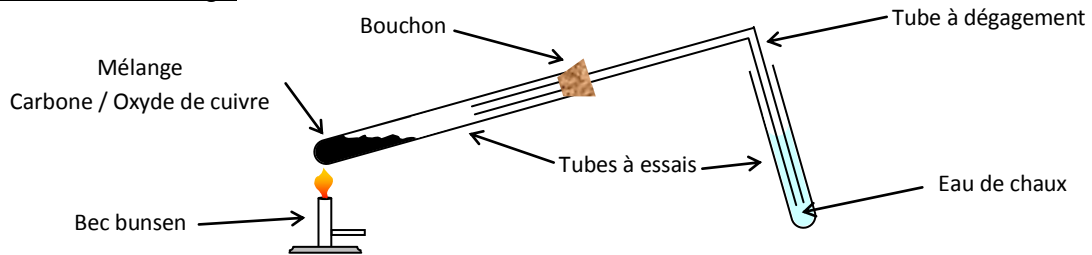
- La pression P régnant dans l'enceinte contenant le système chimique, si le volume gazeux V disponible dans celle-ci ...

- ... et la quantité de matière totale n_T présente sont connus : $P.V = n_T . R . T$ soit $\boxed{P = \frac{n_T . R . T}{V}}$
- ... et la quantité de matière n_X de l'espèce X formée à l'état gazeux dans l'enceinte sont connus : $P = P_{atm} + P_X$ avec $\boxed{P_X = \frac{n_X . R . T}{V}}$ où P_X est la pression supplémentaire engendrée par la formation du composé gazeux X .

II- Étude de la réaction entre le carbone et l'oxyde de cuivre

1°) Expérience

a) Schéma du montage



b) Le système chimique

- Le mélange présent dans le tube à essais de 15 mL contient 1,00 g d'oxyde de cuivre et 120 mg de carbone à la pression atmosphérique de 1013 hPa et à la température de 20 °C.
- La quantité de matière d'oxyde de cuivre est définie par :

$$n^{\circ}_{CuO} = \frac{m_{CuO}}{M(CuO)} \quad \text{avec } M(CuO) = M(Cu) + M(O)$$

A.N. : $M(CuO) = 63,5 + 16,0 = 79,5 \text{ g.mol}^{-1}$
 $n^{\circ}_{CuO} = \frac{1,00}{79,5} = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
- La quantité de matière de carbone est définie par : $n^{\circ}_C = \frac{m_C}{M(C)}$

A.N. : $n^{\circ}_C = \frac{120 \cdot 10^{-3}}{12,0} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
- Les observations montrent que du cuivre métallique (Cu) se forme au fond du tube à essais (dépôts solides rouge brique), et du dioxyde de carbone (CO₂) s'échappe du tube à dégagement (eau de chaux troublée).

2°) Le tableau d'avancement

Équation chimique		$C_{(s)} + 2 CuO_{(s)} \rightarrow 2 Cu_{(s)} + CO_{2(g)}$			
État	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Initial	0	$n^{\circ}_C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$n^{\circ}_{CuO} = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	0	0
Intermédiaire	x	$n^{\circ}_C - x$	$n^{\circ}_{CuO} - 2 \cdot x$	2.x	x
Final	x_{Max}	$n^{\circ}_C - x_{Max} = 3,70 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	$n^{\circ}_{CuO} - 2 \cdot x_{Max} = 0$	$2 \cdot x_{Max} = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$x_{Max} = 6,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

3°) Réactif limitant ou coefficient stœchiométrique ?

- Lorsque le carbone C s'épuise : $n^f_C = 0$ soit $n^{\circ}_C - x_1 = 0$ soit $n^{\circ}_C = x_1$
A.N. : $n^{\circ}_C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
- Lorsque l'oxyde de cuivre s'épuise : $n^f_{CuO} = 0$ soit $n^{\circ}_{CuO} - 2 \cdot x_2 = 0$ soit $x_2 = \frac{n^{\circ}_{CuO}}{2}$
A.N. : $x_2 = \frac{1,26 \cdot 10^{-2}}{2} = 6,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- Puisque $x_2 < x_1$ (malgré le fait que $n^{\circ}_{CuO} > n^{\circ}_C$) alors l'oxyde de cuivre est le réactif limitant, et $x_{Max} = x_2 = 6,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
(cf. les valeurs des quantités de matière dans l'état final du tableau d'avancement)

4°) Pression dans le tube à essai

Si l'orifice du tube à essai avait été bouché, la pression y régnant après refroidissement à la fin de la réaction serait définie par : $P = P_{atm} + P_{CO_2}$ avec $P_{CO_2} \times V = n_{CO_2} \times R \times T$ soit $P = P_{atm} + \frac{n_{CO_2} \times R \times T}{V}$

A.N. : $P = 1013 \cdot 10^2 + \frac{6,30 \cdot 10^{-3} \times 8,314 \times (273 + 20)}{15 \cdot 10^{-6}} \text{ Pa}$ soit $P = 1124 \text{ hPa}$

5°) Représentation graphique de l'évolution des quantités de matière

