Étude de l'évolution d'un système chimique

1. L'avancement d'une réaction chimique

Considérons une transformation d'équation : $1\ H_2O_2 + 2\ I^- + 2\ H_3O^+ \rightarrow 4\ H_2O + 1\ I_2$

Les nombres 1, 2, 4 sont appelés nombres stoechiométriques de la réaction.
Au cours de la réaction, les quantités de matière des réactifs diminuent et les quantités de matière des produits augmentent en fonction des nombres stoechiométriques..

Plus précisément, 1 mol de H_2O_2 réagit avec 2 mol d'ions I^- et 2 mol d'ions H_3O^+ pour former 4 mol d'eau H_2O et 1 mol de diiode I_2.

On définit l'avancement d'une réaction chimique par une grandeur variable notée x, exprimée en mol, et qui permet de déterminer les quantités de matière de réactifs qui ont réagi et les quantités de matière de produits qui se sont formés.

Cela signifie dans l'exemple précédent que 1x mol de H_2O_2 ont réagi avec 2x mol d'ions I^- et 2x mol d'ions H_3O^+ pour former 4x mol d'eau H_2O et 1x mol de diiode I_2.

Dans l'état initial, x=0 mol. Puis l'avancement x augmente au cours de la transformation chimique jusqu'à atteindre x_f dans l'état final.

Pour traduire cette évolution on remplit un tableau d'avancement :

Quantités de matière	avancement	$1\ H_2O_2$ +	$2\ I^-$ +	$2\ H_3O^+$ →	$4\ H_2O$ +	$1\ I_2$
à t=0 à l'état initial	0	$n_0(H_2O_2)$	$n_0(I^-)$	$n_0(H_3O^+)$	0	0
à t en cours	x	$n_t(H_2O_2)= n_0(H_2O_2) -1x$	$n_t(I^-) = n_0(I^-)-2x$	$n_t(H_3O^+)= n_0(H_3O^+)-2x$	$n_t(H_2O)=4x$	$n_t(I_2) =1x$
à t=tf à l'état final	$x_f = x_{max}$	$n_f(H_2O_2)= n_0(H_2O_2) -1x_{max}$	$n_f(I^-) = n_0(I^-) - 2x_{max}$	$n_f(H_3O^+)= n_0(H_3O^+)-2x_{max}$	$n_f(H_2O)=4x_{max}$	$n_f(I_2)=1x_{max}$

2. Réactions totales et limitées

Réaction totale : aA + bB ----> cC + dD ; (a, b, c, d sont les nombres stoechiométriques de la réaction)
Une réaction totale est une réaction qui continue tant qu'il reste des réactifs. L'état final est atteint lorsqu'un (au moins) des réactifs est totalement consommé : c'est le réactif limitant. Les autres réactifs encore présents dans l'état final sont appelés réactifs en excès.
Pour une réaction totale l'avancement dans l'état final est noté x_{max} : $x_f = x_{max}$.

L'avancement maximal d'une réaction x_{max} est donc la plus petite valeur de l'avancement x pour laquelle la quantité de matière d'un des réactifs devient nulle , il permet donc de trouver le réactif limitant.

Réaction non totale ou limitée : aA + bB = cC + dD
Une réaction non totale est une réaction qui s'arrête avant la disparition totale d'un des réactifs.
Dans l'état final il reste encore des réactifs et l'avancement est noté x_f.
La valeur de x_f est déterminée expérimentalement et $x_f < x_{max}$

3. Bilan de matière :

Réaliser un bilan de matière consiste à déterminer les quantités de matière des réactifs et produits à la fin de la réaction. Pour cela on réalise un tableau d'avancement.
Pour une réaction limitée (non totale) il est nécessaire de connaitre x_f pour réaliser ce bilan.
Pour une réaction totale, il faut au préalable déterminer le réactif limitant.

4. Tableau d'avancement d'une réaction chimique totale : exemple de la combustion du zinc

$2\ Zn_{(s)} + O_{2\ (g)} \rightarrow 2\ ZnO_{(s)}$

On introduit 2,6g de zinc dans un flacon contenant 1,2L de dioxygène. V_m= 24 L.mol^{-1} ; M(Zn)=65,4 g.mol^{-1}

Quantités de matière	avancement	$2\ Zn_{(s)}$ +	$O_{2\ (g)}$ →	$2\ ZnO_{(s)}$
à t=0 à l'état initial	0	$n_0(Zn)$	$n_0(O_2)$	0
à t en cours de réaction	x	$n_t(Zn) = n_0(Zn) - 2x$	$n_t(O_2) = n_0(O_2) - x$	$n_t(ZnO) = 2x$
à t=tf à l'état final	$x_f = x_{max}$	$n_f(Zn) = n_0(Zn) - 2\ x_{max}$	$n_f(O_2) = n_0(O_2) - x_{max}$	$n_f(ZnO) = 2\ x_{max}$

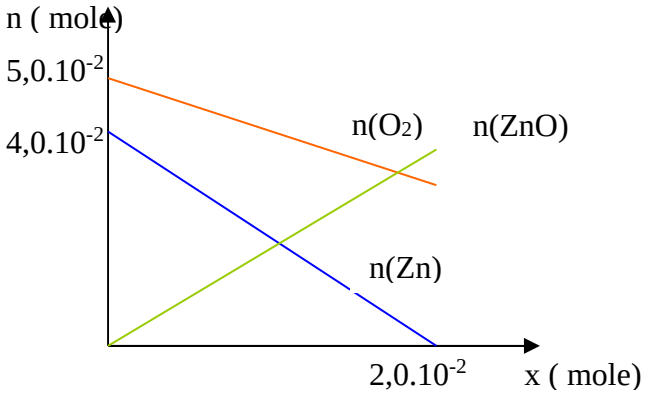
$n_0(Zn)=m(Zn)/M(Zn)$ $n_0(Zn)=2,6/65,4=4,0.10^{-2}$ mol

$n_0(O_2)=V(O_2)/V_m$ $n_0(O_2)= 1,2/24=5,0.10^{-2}$ mol

Détermination du réactif limitant :

hypothèse 1: Zn limitant	hypothèse 2: O_2 limitant
$n_f(Zn) = n_0(Zn) - 2\ x_{max} = 4,0.10^{-2} - 2x_{max}=0$ $x_{max}=2,0.10^{-2}$ mol	$n_f(O_2) = n_0(O_2) - x_{max} = 5,0.10^{-2} - x_{max}=0$ $x_{max}=5,0.10^{-2}$ mol

le plus petit est $x_{max}=2,0.10^{-2}$ mol donc c'est bien Zn le réactif limitant donc $n_f(Zn)=0$



On peut généraliser :

pour une réaction totale :

aA + bB ---> cC + dD

A est limitant si : $\frac{n_0(A)}{a} < \frac{n_0(B)}{b}$

B est limitant si : $\frac{n_0(A)}{a} > \frac{n_0(B)}{b}$

5. Proportions stœchiométriques

Les réactifs ont été introduits à l'état initial dans les proportions stœchiométriques lorsque tous les réactifs sont épuisés à la fin de la réaction, tous les réactifs sont limitants.

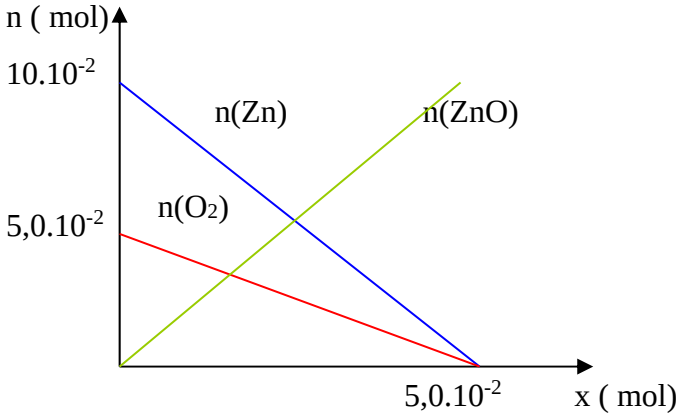
Les réactifs ont été introduits dans les proportions correspondantes aux nombres stoechiométriques des réactifs (ex au-dessus : 2 fois plus de Zn que de O_2)

Suite de l'exemple : si maintenant on introduit $n_0(Zn) =1,0.10^{-1}$ mol et $n_0(O_2) =5,0.10^{-2}$ mol dans le flacon :

Détermination du réactif limitant :

hypothèse 1: Zn limitant	hypothèse 2: O_2 limitant
$n_f(Zn) = n_0(Zn) - 2\ x_{max} = 0,10 - 2\ x_{max}=0$ $x_{max}=5,0.10^{-2}$ mol	$n_f(O_2) = n_0(O_2) - x_{max} = 5,0.10^{-2} - x_{max}=0$ donc $x_{max}=5,0.10^{-2}$ mol

Les x_{max} sont égaux ; les 2 réactifs sont limitants on est dans les proportions stoechiométriques



On peut généraliser :

pour une réaction totale :

aA + bB ---> cC + dD

les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques si :

$$\frac{n_0(A)}{a} = \frac{n_0(B)}{b}$$