

Réaction chimique – Évolution d'un système physico-chimique

Cours CH1

On décrit l'état d'un système thermodynamique à l'aide de variables d'état, en particulier les quantités de matière des différentes espèces présentes. À partir d'un état initial, la composition chimique du système est susceptible de varier sous l'effet d'une ou plusieurs transformations chimiques. On se restreint au cas où une seule transformation opère ou bien domine les autres. Cette transformation peut être modélisée par un pur bilan de réactifs et de produits – la réaction chimique – symbolisée par une équation de réaction et à laquelle on associe une constante d'équilibre. La comparaison du quotient réactionnel du système avec la constante d'équilibre permet de prédire le sens d'évolution du système et son état final.

D.Malka
Chimie MPSI
Lycée Jeanne d'Albret
2021-2022

Table des matières

1	Description d'un système physico-chimique	1
1.1	Système thermodynamique	1
1.2	Système ouvert, fermé, isolé	1
1.3	Description d'un système thermodynamique	1
1.3.1	Variables d'état extensives	1
1.3.2	Variables d'état intensives	1
1.4	Notion de phase	1
1.5	Composition chimique d'un système	1
1.5.1	Cas général	1
1.5.2	Solutions	2
1.5.3	Mélange gazeux idéal	2
2	La transformation chimique	3
2.1	La transformation chimique	3
2.2	Un modèle de transformation chimique : la réaction chimique	3
2.3	Coefficients stœchiométriques algébriques	4
2.4	Etat d'équilibre thermodynamique	4
2.5	Activité d'une espèce chimique	4
2.5.1	Activité d'un solide ou liquide seul dans sa phase	5
2.5.2	Activité du solvant	5
2.5.3	Activité d'un soluté	5
2.5.4	Activité d'un gaz au sein d'un mélange gazeux	5
2.6	Quotient réactionnel	5
2.6.1	Un exemple	5
2.6.2	Définition	5
2.7	Loi d'action de masse – Equilibre chimique	6
2.7.1	Loi d'action de masse – Constante d'équilibre	6
2.7.2	Sens d'évolution spontanée d'un système	6
2.7.3	Réaction quantitative ou quasi-totale	7
2.7.4	Réaction limitée	7
2.7.5	Réaction très limitée	7
2.7.6	Détermination de la constante d'équilibre d'une réaction chimique	7
3	Bilan de matière	7
3.1	Avancement de réaction	7
3.2	Tableau d'avancement	8
3.3	Bilan de matière – Cas d'une réaction totale ou quantitative	8
3.4	Bilan de matière – Cas d'une réaction limitée	9
3.5	Synthèse	11

Table des figures

1	Réaliser un bilan de matière pour une réaction unique	11
---	---	----

Connaissances fappet capacités exigibles

- Recenser les constituants physico-chimiques présents dans un système.
- Exprimer la composition d'un système à l'aide des grandeurs physiques pertinentes (masses, quantités de matière, fractions molaires, pression partielle, concentration...).
- Exprimer l'activité d'un solide ou d'un liquide pur seul dans sa phase, l'activité du solvant d'une solution, l'activité d'un soluté et l'activité d'un constituant d'un mélange gazeux dans des cas idéaux.
- Écrire l'équation de la réaction qui modélise une transformation chimique donnée et ajuster les coefficients stoechiométriques.
- Exprimer le quotient réactionnel associée à une réaction chimique.
- Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique par comparaison du quotient réactionnel avec la constante d'équilibre.
- Calculer une constante d'équilibre par combinaison d'autres équilibres chimiques.
- Identifier un état d'équilibre chimique.
- Savoir qu'en première approximation, une réaction chimique est quantitative si sa constante d'équilibre $K^\circ > 10^4$.
- Déterminer la composition chimique du système dans l'état final dans le cas d'équilibre modélisée par une réaction chimique unique :
 - par recherche du réactif limitant pour une réaction quantitative ou totale,
 - par application de la loi d'action de masse pour une réaction limitée.
- *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.*
- **Capacité expérimentale : déterminer expérimentalement une constante d'équilibre.**

1 Description d'un système physico-chimique

1.1 Système thermodynamique



Système thermodynamique

On appelle *système* Σ l'ensemble matériel contenu à l'intérieur d'une surface fermée S^1 . Le reste de l'univers est appelé milieu extérieur. Un système est dit thermodynamique s'il est constitué d'un nombre macroscopique de particules ; typiquement 1 *mol*.

1.2 Système ouvert, fermé, isolé

Un système :

ouvert échange de la matière et a fortiori de l'énergie avec l'extérieur,

fermé échange de l'énergie mais de pas de matière avec l'extérieur,

isolé n'échange ni énergie ni a fortiori de matière avec l'extérieur.

On se limite à l'étude de système fermé.

1.3 Description d'un système thermodynamique

A l'échelle macroscopique, un système est décrit à l'aide d'un petit nombre de variables : les *variables d'état*.

➔ **Exemple** : la pression P , le volume V , la quantité de matière n .

1.3.1 Variables d'état extensives

Les variables d'état extensives :

- décrivent globalement le système,
- sont additives pour des systèmes indépendants.

➔ **Exemple** : la quantité de matière n , le volume V , la masse m , l'énergie E .

1.3.2 Variables d'état intensives

Les variables d'état intensives sont :

- définies localement (i.e. en chaque point du système),
- non additives.

➔ **Exemple** : la pression P , la température T , la concentration molaire C .

1.4 Notion de phase



Phase

On appelle *phase* toute région de l'espace dans laquelle les variables d'état intensives varient continûment.

La phase est dite *uniforme* si les variables intensives ont même valeur en tout point de la phase.

Enfin, on appelle système *homogène* un système constitué d'une unique phase uniforme.

1.5 Composition chimique d'un système

1.5.1 Cas général

On peut décrire la composition chimique d'un système composé de constituants $\{i\}$ à l'aide des variables suivantes :

- les quantités de matières des constituants n_i
- les fractions molaires des constituants $x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} = \frac{n_i}{n}$

1. Les parois de la surface peuvent être réelles ou virtuelles.

- les masses des constituants m_i
- les fraction massiques des constituants $y_i = \frac{m_i}{\sum_j m_j} = \frac{m_i}{m}$



Application 1

Grossièrement, l'air est constitué, en quantité de matière, à 80% de diazote N_2 et à 20% de dioxygène O_2 . On donne les masses molaires $M_{N_2} = 28,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{O_2} = 32,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Donner les fractions molaires en dioxygène et diazote.
2. Déterminer les masses en dioxygène et en diazote dans 1 mol d'air.
3. En déduire les fractions massiques en dioxygène et diazote.

Réponse

1. Par définition de la fraction molaire : $x_{O_2} = 20 \%$, $x_{N_2} = 80 \%$.
2. $m_{O_2} = M_{O_2}n_{O_2}$ où M_{O_2} est la masse molaire du dioxygène. $n_{O_2} = x_{O_2}n$ avec $n = 1 \text{ mol}$ la quantité de matière totale. On en déduit : $m_{O_2} = x_{O_2}nM_{O_2}$. De même $m_{N_2} = x_{N_2}nM_{N_2}$.
A.N. : $m_{O_2} = 6,4 \text{ g}$, $m_{N_2} = 22,4 \text{ g}$.
3. Par définition : $y_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{m} = \frac{m_{O_2}}{m_{O_2} + m_{N_2}}$. De même $y_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{m} = \frac{m_{N_2}}{m_{O_2} + m_{N_2}}$.
A.N. : $y_{O_2} = 22,2 \%$, $y_{N_2} = 77,8 \%$

1.5.2 Solutions



Qu'appelle-t-on solution ?

Une solution est un mélange monophasique dans lequel une espèce chimique est ultra-majoritaire. Cette espèce est appelée *solvant*. Les espèces minoritaires sont appelées *solutés*.

On peut décrire la composition chimique d'une solution, de volume V , composée de solutés $\{i\}$ à l'aide des variables suivantes :

- concentrations molaires $C_i = \frac{n_i}{V}$
- concentrations massiques $c_i = \frac{m_i}{V}$



Application 2

Soit 500 millilitres d'eau dans lequel on dissout, sans variation de volume, 0,1 mol de chlorure de sodium $NaCl$. A l'état final, le cristal $NaCl$ est dissocié en ses ions constitutifs Na^+ et Cl^- . Calculer les concentrations molaires en ions sodium Na^+ et ions chlorure Cl^- de la solution.

Réponse

A l'état final, $n_{Na^+} = n_{Cl^-} = n_{NaCl} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et le volume de la solution vaut $V = 0,500 \text{ L}$.

Concentrations molaires :

- $C_{Na^+} = [Na^+] = \frac{n_{Na^+}}{V} = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $C_{Cl^-} = [Cl^-] = \frac{n_{Cl^-}}{V} = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

1.5.3 Mélange gazeux idéal



Équation d'état du gaz parfait

Soit n moles de gaz à la température T et occupant un volume V . Le modèle du gaz parfait^a prévoit qu'à l'équilibre les variables d'état n , T et V sont liées par l'équation d'état :

$$PV = nRT$$

où est $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la constante du gaz parfait.

^a. Ce modèle sera abordé dans le chapitre T1 de thermodynamique.



Pression partielle

Soit un mélange gazeux. On appelle *pression partielle*² du gaz i du mélange la pression P_i qu'exercerait ce gaz s'il était seul à occuper l'espace.



Expression de la pression partielle d'un gaz

Soit un mélange idéal de gaz parfaits de volume V , de température T et de quantité de matière totale n . Soit n_i la quantité de matière du gaz i du mélange. Alors la pression partielle P_i de ce gaz vérifie la relation du gaz parfait :

$$P_i V = n_i R T$$

Si on note P la pression totale et $x_i = \frac{n_i}{n}$ la fraction molaire du gaz i alors :

$$P_i = x_i P$$

☞ On en déduit de manière triviale la loi de Dalton : $\sum_i P_i = P$.

Dans ces conditions, on peut décrire la composition du mélange gazeux par la donnée de la pression partielle de chacun des constituants.



Notion de pression partielle



<https://vimeo.com/davidmalka/ch41>



Application 3

Soit un mélange de gaz nobles contenu dans une enceinte de 100 L à la température $T = 298 \text{ K}$: 2 mol d'hélium He , 5 mol d'argon Ar et 10 mol de néon Ne . Calculer la pression partielle de chacun des gaz ainsi que la pression totale P dans l'enceinte. On donne la constante du gaz parfait $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Réponse

$P = 4,21 \text{ bar}$, $P_{He} = 0,50 \text{ bar}$, $P_{Ar} = 1,24 \text{ bar}$, $P_{Ne} = 2,48 \text{ bar}$.

2 La transformation chimique

2.1 La transformation chimique



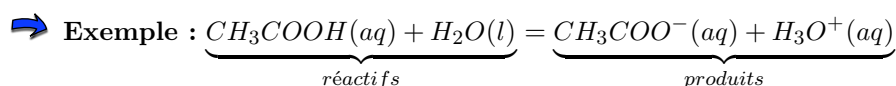
Transformation chimique

Au cours de la *transformation chimique* d'un système, les espèces chimiques constituant le système changent mais les éléments chimiques sont conservés.

☞ Une transformation ne conservant pas les éléments chimiques est dite nucléaire.

2.2 Un modèle de transformation chimique : la réaction chimique

La *réaction chimique* est un modèle de la transformation chimique ne s'intéressant qu'au *bilan de matière* de la transformation. Ce bilan est symbolisé par une équation-bilan ou équation chimique.



2. De par sa définition, la pression partielle d'un gaz est une grandeur non mesurable.

De façon générale, on pourra écrire :

$$\sum_i a_i R_i = \sum_i b_i P_i$$

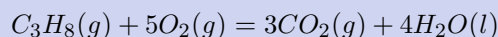
avec R_i les réactifs, P_i les produits, a_i et b_i leurs coefficients stœchiométriques respectifs.



Application 4

Ecrire l'équation-bilan de la combustion du propane (gazeux) C_3H_8 par le dioxygène.

Réponse



2.3 Coefficients stœchiométriques algébriques

Soit la réaction chimique d'équation-bilan :

$$\sum_i a_i R_i = \sum_i b_i P_i$$

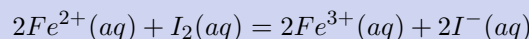
On note ν_i le coefficient stœchiométrique algébrique associé à l'espèce chimique i intervenant dans le bilan d'une réaction chimique :

- si cette espèce est un produit : $\nu_i = b_i$
- si cette espèce est un réactif : $\nu_i = -a_i$



Application 5

Donner les coefficients stœchiométriques algébriques des espèces chimiques intervenant dans le bilan suivant :



Réponse

$$\nu_{Fe^{2+}} = -2, \nu_{I_2} = -1, \nu_{Fe^{3+}} = 2, \nu_{I^{-}} = 2.$$

On note alors formellement l'équation de réaction chimique :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

où A_i est indifféremment un réactif ou un produit.

2.4 Etat d'équilibre thermodynamique



Etat d'équilibre thermodynamique

A l'état d'équilibre thermodynamique, les variables d'état d'un système thermodynamique sont stationnaires et les échanges du système avec l'extérieur sont nuls en moyenne.

2.5 Activité d'une espèce chimique

On constate expérimentalement que l'évolution chimique et l'état d'équilibre d'un système thermodynamique sont déterminés par les valeurs des variables intensives (pressions partielles, concentrations molaires,...). Plus précisément, par les *activités chimiques* des espèces constituant le système.



Activité chimique

L'activité chimique a_i de l'espèce chimique i d'un système est une grandeur intensive sans dimension caractérisant le comportement chimique de cette espèce au sein du système.

2.5.1 Activité d'un solide ou liquide seul dans sa phase

$$a_i = 1$$

2.5.2 Activité du solvant

Le solvant étant ultra-majoritaire, on l'assimile à un liquide pur.

$$a_i = 1$$

2.5.3 Activité d'un soluté

Soit un soluté de concentration C_i infiniment dilué en solution. Son activité est donnée par :

$$a_i = \frac{C_i}{C^\circ}$$

où $C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est la *concentration standard*.

En pratique, cette expression est une bonne approximation de l'activité du soluté pour des solutions faiblement concentrées. On retiendra $C_i < 5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.5.4 Activité d'un gaz au sein d'un mélange gazeux

Soit un mélange gazeux idéal² de pression totale P . L'activité de chaque gaz i constituant le mélange est donné par :

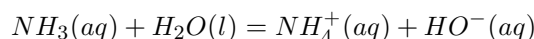
$$a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$$

où P_i est la pression partielle du gaz et $P^\circ = 1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ est la *pression standard*.

2.6 Quotient réactionnel

2.6.1 Un exemple

Soit la réaction chimique d'équation-bilan :



Le quotient réactionnel Q associé à cette réaction s'écrit :

$$Q = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]C^\circ}$$

2.6.2 Définition



Quotient réactionnel

Soit la réaction chimique d'équation-bilan :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

Le *quotient réactionnel* Q associé à cette réaction est défini par :

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

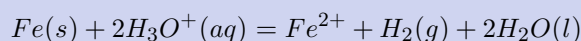
où a_i et ν_i sont l'activité et le coefficient stœchiométrique associés à l'espèce chimique A_i .

Le quotient réactionnel est une grandeur adimensionnée. Il dépend de la température T , de la pression P et de l'avancement ξ de la réaction à travers les activités des espèces chimiques intervenant dans la réaction.

1. Nous aurons malgré tout tendance à l'utiliser pour des solutions plus concentrées !
2. Interactions négligeables entre les constituants.

**Application 6**

Ecrire le quotient réactionnel associé à la réaction chimique d'équation-bilan :

**Réponse**

$$Q = \frac{[Fe^{2+}]P_{H_2}C^\circ}{[H_3O^+]^2P^\circ}$$

2.7 Loi d'action de masse – Equilibre chimique

Le sens d'évolution d'un système chimique et son état d'équilibre sont régis par la *loi d'action de masse*.

2.7.1 Loi d'action de masse – Constante d'équilibre**Loi d'action de masse**

- A l'équilibre thermodynamique,
- En présence de tous les espèces chimiques intervenant dans la réaction chimique,

$$Q_{eq} = K^\circ$$

où $Q_{eq} = \prod_i a_{i,eq}^{\nu_i}$ est la valeur du quotient réactionnel à l'équilibre et K° est la *constante d'équilibre* associée à la réaction chimique. K° est un nombre sans dimension ne dépendant que de la température.



Exemple : soit la réaction d'autoprotolyse de l'eau $2H_2O(l) = HO^-(aq) + H_3O^+(aq)$. A $T = 298\text{ K}$, la constante d'équilibre associée à cette réaction vaut $K = 1 \times 10^{-14}$.

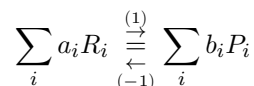
**Sens physique de la loi d'action de masse**

<https://vimeo.com/davidmalka/ch42>

Si la loi d'action de masse ne peut pas être vérifiée dans l'état final d'un système, on parle de *rupture d'équilibre* (ex : voir cours CH8 - Réactions de précipitation).

2.7.2 Sens d'évolution spontanée d'un système

Soit la réaction chimique d'équation-bilan :



Formellement, R_i représente les réactifs car positionné arbitrairement à gauche de l'équation et P_i représente les produits car positionné arbitrairement à droite de l'équation. Le système peut évoluer dans le *sens direct* $\xrightarrow{(1)}$ de formations des produits P_i mais aussi dans le *sens indirect* $\xleftarrow{(-1)}$ de formation des réactifs R_i .

**Sens d'évolution spontanée d'un système physico-chimique**

Au cours de la transformation chimique, le quotient réactionnel tant vers la constante d'équilibre :

$$Q \rightarrow K^\circ$$

aussi, en notant Q_0 la valeur initiale du quotient réactionnel :

- si $Q_0 < K^\circ$, la réaction se déroule dans le sens direct $\xrightarrow{(1)}$,
- si $Q_0 > K^\circ$, la réaction se déroule dans le sens indirect $\xleftarrow{(-1)}$.

▶ Sens d'évolution spontanée d'un système physico-chimique



<https://vimeo.com/davidmalka/ch43>

2.7.3 Réaction quantitative ou quasi-totale

Réaction quantitative ou quasi-totale

Si la constante d'équilibre associée à une réaction vérifie $K^\circ \gtrsim 10^4$ alors on peut considérer la réaction comme quasi-totale.

Dans ce cas, on réalisera le bilan de matière par recherche du réactif limitant.

2.7.4 Réaction limitée

Réaction limitée

Si la constante d'équilibre associée à une réaction vérifie $K^\circ \lesssim 10^4$ alors la réaction est limitée dans le sens direct.

Dans ce cas, on réalisera le bilan de matière en appliquant la loi d'action de masse.

2.7.5 Réaction très limitée

Réaction quantitative ou quasi-totale

Si la constante d'équilibre associée à une réaction $K^\circ \lesssim 10^{-4}$ alors la réaction est très limitée dans le sens direct.

Dans ce dernier cas, on réalise le bilan de matière en appliquant la loi d'action de masse et on peut négliger l'avancement devant la quantité initiale des réactifs pour simplifier les calculs.

2.7.6 Détermination de la constante d'équilibre d'une réaction chimique

▶ Calcul de la constante d'équilibre d'une réaction chimique



<https://vimeo.com/davidmalka/ch44>

3 Bilan de matière

3.1 Avancement de réaction

Avancement de réaction

Soit la réaction chimique d'équation-bilan :

$$\sum_i a_i R_i = \sum_i b_i P_i$$


On définit l'avancement de réaction ξ à l'instant t par :

$$\xi(t) = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$$

soit

$$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi$$

où n_i est la quantité de matière d'un réactif ou d'un produit quelconque de la réaction et ν_i son coefficient stœchiométrique algébrique.

 On définit de même l'avancement infinitésimal par $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$.

3.2 Tableau d'avancement

Ce tableau donne les quantités de matière de chaque espèce chimique pour un avancement de réaction ξ donné.

 **Exemple :** un tableau d'avancement.

ξ	$N_{2(g)}$	$+3H_{2(g)}$	$= 2NH_{3(g)}$
0	1mol	4mol	0mol
ξ	$1 - \xi$	$4 - 3\xi$	2ξ
ξ_f	$1 - \xi_f$	$4 - 3\xi_f$	$2\xi_f$

Equation-bilan, avancement de réaction et tableau d'avancement



<https://vimeo.com/davidmalka/ch45>

3.3 Bilan de matière – Cas d'une réaction totale ou quantitative

Réaction totale

Une réaction est *totale* si à la fin de la réaction au moins un des réactifs a été entièrement consommé. Ce réactif est dit limitant ou en défaut.

Le bilan de matière se fait par recherche du réactif limitant. On opérera de même pour une réaction quantitative (quasi-totale).

L'avancement final ξ_f est alors égale à l'avancement maximal ξ_{max} .

Bilan de matière d'une réaction quantitative



<https://vimeo.com/davidmalka/ch46>

Application 7

On considère la réaction de combustion de 7 mol d'éthane C_2H_6 dans 10 mol de dioxygène O_2 . Sachant que la réaction est totale, déterminer la composition finale du système.

Réponse

ξ	$C_2H_{6(g)}$	$+\frac{7}{2}O_{2(g)}$	$= 2CO_{2(g)}$	$+3H_2O_{(l)}$
0	7	10	0	0
ξ	$7 - \xi$	$10 - \frac{7}{2}\xi$	2ξ	2ξ
ξ_f	$7 - \xi_f$	$10 - \frac{7}{2}\xi_f$	$2\xi_f$	$3\xi_f$

La réaction est totale donc pour déterminer l'avancement final ξ_f , on cherche le réactif limitant :

- si le l'éthane est le réactif limitant alors $n_{C_2H_6}^f = 0 \Leftrightarrow \xi_f^1 = 7 \text{ mol}$;
- si le dioxygène est le réactif limitant alors $n_{O_2}^f = 0 \Leftrightarrow \xi_f^2 = \frac{20}{7} \text{ mol}$;
- comme $\xi_f^2 < \xi_f^1$, $\xi_f = \xi_f^2 = \frac{20}{7} \text{ mol}$ le réactif limitant est donc le dioxygène.

On en déduit les quantité de matière des réactifs et des produits à l'état final.

ξ	$C_2H_{6(g)}$	$+\frac{7}{2}O_{2(g)}$	$= 2CO_{2(g)}$	$+3H_2O_{(l)}$
0	7	10	0	0
ξ	$7 - \xi$	$10 - \frac{7}{2}\xi$	2ξ	2ξ
$\xi_f = \frac{20}{7}$	$7 - \xi_f = \frac{29}{7}$	$10 - \frac{7}{2}\xi_f = 0$	$2\xi_f = \frac{40}{7}$	$3\xi_f = \frac{60}{7}$

3.4 Bilan de matière – Cas d'une réaction limitée

Réaction limitée

Une réaction est *limitée* si la réaction prend fin avant que l'un des réactifs ait été entièrement consommé. L'état final est alors un état d'équilibre du système.

Le bilan de matière se fait par application de la loi d'action de masse.

L'avancement final ξ_f est alors noté ξ_{eq} .

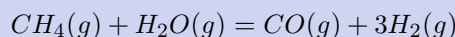
Bilan de matière d'une réaction limitée



<https://vimeo.com/davidmalka/ch47>

Application 8

On considère la préparation industrielle du dihydrogène mettant en jeu la réaction suivante et phase gazeuse :



La réaction se déroule sous pression totale $P = 10 \text{ bar}$ constante. La température demeure également constante et la valeur de constante d'équilibre est $K^\circ = 15$. Initialement, le réacteur contient 10 mol de méthane et 10 mol d'eau. Déterminer l'état final du système.

Réponse

ξ	$CH_4(g)$	$+H_2O(g)$	$=CO(g)$	$+3H_2(g)$
10	10	10	0	0
ξ	$10 - \xi$	$10 - \xi$	ξ	3ξ
ξ_f	$10 - \xi_f$	$10 - \xi_f$	ξ_f	$3\xi_f$

La réaction est limitée donc pour déterminer l'avancement final ξ_f , on applique la loi d'action de masse à la réaction. A l'équilibre :

$$Q_{eq} = K^\circ$$

$$\Leftrightarrow \frac{P_{CO,eq} P_{H_2,eq}^3}{P_{CH_4,eq} P_{H_2O,eq} (P^\circ)^2}$$

avec :

$$- P_{CO,eq} = x_{CO,f} P = \frac{n_{CO}^f}{n} \text{ avec } n_{CO}^f = \xi_f \text{ et } n = n_{CO}^f + n_{H_2}^f + n_{CH_4}^f + n_{H_2O}^f = 20 + 2\xi_f \text{ d'où :}$$

$$P_{CO,eq} = \frac{\xi_f}{20 + 2\xi_f} P$$

— avec le même raisonnement, on trouve :

$$- P_{H_2,eq} = \frac{3\xi_f}{20 + 2\xi_f} P$$

$$- P_{CH_4,eq} = \frac{10 - \xi_f}{20 + 2\xi_f} P$$

$$- P_{H_2O,eq} = \frac{10 - \xi_f}{20 + 2\xi_f} P$$

La loi d'action de masse donne alors l'équation :

$$\frac{27\xi_f^4}{(10 - \xi)^2 (20 + 2\xi_f)^2} \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^2 = K^\circ$$

La résolution de l'équation (à la main, à la calculatrice ou sous Python) donne $\xi_f = 3,6 \text{ mol}$.

On en déduit les quantité de matière des réactifs et des produits à l'état final.

ξ	$CH_4(g)$	$+H_2O(g)$	$=CO(g)$	$+3H_2(g)$
10	10	10	0	0
ξ	$10 - \xi$	$10 - \xi$	ξ	3ξ
ξ_f	$10 - \xi_f = 6,4 \text{ mol}$	$10 - \xi_f = 6,4 \text{ mol}$	$\xi_f = 3,6 \text{ mol}$	$3\xi_f = 10,8 \text{ mol}$

3.5 Synthèse

Comment réaliser un bilan de matière i.e. déterminer l'état final d'un système siège d'une réaction chimique ? La figure 1 l'explique.

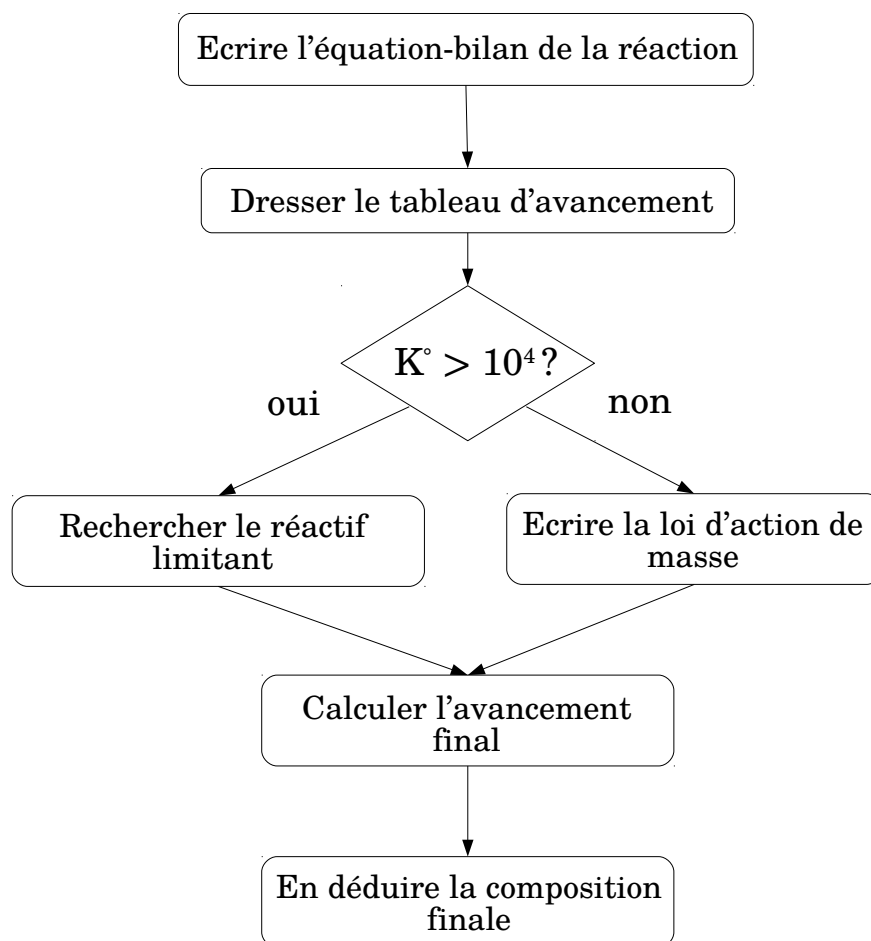


FIGURE 1 – Réaliser un bilan de matière pour une réaction unique

☞ Pour les réactions quantitatives, on peut également réaliser le bilan de matière par application de la loi d'action de masse mais les calculs sont alors plus longs que la simple recherche du réactif limitant.