

Corrigé exercice 9

BILANS DE MATIÈRE

1) Réaction de décomposition du pentaoxyde de diazote : $\text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ en phase gazeuse, dans une enceinte de volume $V = 5,00 \text{ L}$, à la température constante $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

N.B. Pour calculer la pression, on calcule d'abord la **quantité de matière de gaz totale** (par exemple $n_{tot} = 1,95 \text{ mol}$ à $t = t_1$), puis on applique la loi des gaz parfaits : $P = n_{tot} \frac{RT}{V}$, avec $V = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ et $T = 273 + 25 = 298 \text{ K}$.

Attention aux unités : en utilisant les unités S.I. ci-dessus, on obtient la pression en pascals. On la convertit ensuite en bars comme demandé, sachant que $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

	N_2O_5	NO_2	O_2	Pression P
$t = 0$	0,500	0	1,00	7,43 bar
$t = t_1$	0,200	0,600	1,15	9,66 bar
$t = t_2$	0,100	0,800	1,20	10,4 bar
$t = t_3$	0,04	0,92	1,23	10,8 bar
t quelconque	$0,500 - \xi'$	$2\xi'$	$1,00 + \frac{1}{2}\xi'$	$\left(1,50 \text{ mol} + \frac{3}{2}\xi\right) \frac{RT}{V}$

Quantités de matière en mol ; $\xi' = \xi/\text{mol}$

Remarque : On constate que la pression dépend de l'avancement, puisqu'à t donnée, elle s'exprime par $P = \left(1,50 \text{ mol} + \frac{3}{2}\xi\right) \frac{RT}{V}$. Ceci est lié au fait que la réaction crée davantage de molécules de gaz qu'elle n'en consomme (2 moles de NO_2 et 0,5 mole de O_2 , soit 2,5 moles de gaz créées par mole de N_2O_5 consommée).

Pour les réactions vérifiant $\sum_i \nu_{i,gaz} = 0$, c'est-à-dire qui laissent invariant le nombre total de molécules de gaz, et ne fait qu'en changer la nature, la pression est indépendante de l'avancement, et reste donc constante pendant toute la réaction (dans un réacteur isotherme).

2) Réaction d'oxydation du monoxyde d'azote en phase gazeuse : $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$

	NO	O_2	NO_2
$t = 0$	1,00	1,00	0
$t = t_1$	0,70	0,85	0,30
t quelconque	$1,00 - 2\xi'$	$1,00 - \xi'$	$2\xi'$
pour $\xi = \xi_{max}$ $= 0,50 \text{ mol}$	0	0,50	1,00

Quantités de matière en mol ; $\xi' = \xi/\text{mol}$

N.B. **NO est ici le réactif limitant**. C'est lui dont la quantité de matière s'annule la première lorsqu'on fait croître la variable avancement.

3) Réaction d'oxydation poussée de l'éthanol en solution aqueuse dans un tampon de pH = 1,0 :
 $5\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 4\text{MnO}_4^- + 12\text{H}_3\text{O}^+ = 5\text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{Mn}^{2+} + 23\text{H}_2\text{O}$

Rappel : une **solution tampon** est une solution contenant un couple acido-basique (non précisé ici) dans des proportions adaptées permettant de **maintenir le pH constant**.

On a donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \approx 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à chaque instant.

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	MnO_4^-	H_3O^+	CH_3COOH	Mn^{2+}	H_2O
$t = 0$	0,0100	0,0090	0,1	0	0	solvant
$t = t_1$	0,0075	0,0070	0,1	0,0025	0,0020	solvant
t quelconque	$0,0100 - 5x'$	$0,0090 - 4x'$	0,1	$5x'$	$4x'$	solvant
pour $x = x_{\text{max}} = 0,0020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0	0,0010	0,1	0,0100	0,0080	solvant

Concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $x' = x/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$

N.B. **Le réactif limitant est ici l'éthanol** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. En effet, sa concentration s'annule pour $x_{\text{max}} = 0,0020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, alors qu'avec l'ion permanganate MnO_4^- , il aurait fallu un avancement $x_{\text{max}} = \frac{0,0090 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{4} = 0,00225 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour l'annuler.

Proportions **stœchiométriques** : On rappelle qu'il s'agit d'un cas particulier de quantités initiales qui permet qu'il n'y ait pas de réactif limitant, autrement dit que les deux réactifs (ici l'éthanol et l'ion permanganate) se voient épuisés rigoureusement pour le même avancement maximal.

On doit donc avoir, en notant a la concentration initiale de MnO_4^- à introduire :

$$0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} - 5x_{\text{max}} = a - 4x_{\text{max}} = 0$$

On trouve alors $x_{\text{max}} = \frac{0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{5} = 0,0020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$... puis on en déduit :

$$a = 4x_{\text{max}} = 0,0080 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	MnO_4^-	H_3O^+	CH_3COOH	Mn^{2+}	H_2O
$t = 0$	0,0100	0,0080	0,1	0	0	solvant
$t = t_1$	0,0075	0,0060	0,1	0,0025	0,0020	solvant
t quelconque	$0,0100 - 5x'$	$0,0080 - 4x'$	0,1	$5x'$	$4x'$	solvant
pour $x = x_{\text{max}} = 0,0020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0	0	0,1	0,0100	0,0080	solvant

Concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $x' = x/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$

Généralisation (à noter dans le cours et dans vos fiches !) :

Soit une réaction d'équation $s_A\text{A} + s_B\text{B} = \text{produits}$.

On dit que A et B sont apportés en **proportions stœchiométriques** si les quantités apportés $n_{A,0}$ et $n_{B,0}$ sont telles que $n_{A,0} - s_A\xi_{\text{max}} = n_{B,0} - s_B\xi_{\text{max}} = 0$, ce qui implique $\xi_{\text{max}} = \frac{n_{A,0}}{s_A} = \frac{n_{B,0}}{s_B}$, soit :

Proportions stœchiométriques :

$$\frac{n_{A,0}}{s_A} = \frac{n_{B,0}}{s_B}$$

En outre, si des réactifs ont été apportés en proportions stœchiométriques, et que la réaction concernée est la seule à se produire dans le système fermé, alors A et B restent nécessairement en proportions stœchiométriques à chaque instant ultérieur.

En effet, $n_{A,t} = n_{A,0} - s_A \xi$ et $n_{B,t} = n_{B,0} - s_B \xi$, on a donc bien :

$$\frac{n_{A,t}}{s_A} = \frac{n_{A,0} - s_A \xi}{s_A} = \frac{n_{A,0}}{s_A} - \xi = \frac{n_{B,0}}{s_B} - \xi = \frac{n_{B,0} - s_B \xi}{s_B} = \frac{n_{B,t}}{s_B}$$

Des réactifs introduits en proportions stœchiométriques le restent à chaque instant t ultérieur :

$$\frac{n_{A,t}}{s_A} = \frac{n_{B,t}}{s_B} \quad \forall t$$

(valable pour une réaction unique dans un système fermé)