

Corrigé exercice 10

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 $\theta = 25^\circ\text{C}$.

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 ; $\xi' = \xi/\text{mol}$ ()*

(*) Comme chaque case du tableau contient un nombre pur, représentant une quantité de matière en mole, on a noté ξ' la valeur numérique de l'avancement en moles.

Par exemple, à $t = t_1$, on a : $\xi = 0,300 \text{ mol}$, donc $\xi' = 0,300$.

Remarque sur le lien entre la pression et l'avancement lors d'une transformation en phase gazeuse :

On constate que la pression dépend ici 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). Si T et V sont constantes, alors en mesurant la pression dans l'enceinte à des instants particuliers et en utilisant la relation ci-dessous, on peut en déduire quelle est la valeur de l'avancement à chaque instant.

Par contre, pour les réactions vérifiant $\sum_i \nu_{i,\text{gaz}} = 0$, c'est-à-dire qui laissent invariant le nombre total de molécules de gaz, et ne fait qu'en changer la nature (par exemple : $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$), la pression est indépendante de l'avancement, et reste donc constante pendant toute la réaction (dans un réacteur isotherme). Il n'est donc pas possible dans ce cas de suivre l'avancement d'une réaction par un capteur de pression.

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 ($1,00 - 2\xi' = 0$ pour $\xi' = 0,50$ alors que $1,00 - \xi' = 0$ pour $\xi' = 1,00$: on en déduit que $\xi_{max} = 0,50$ mol).

On rappelle que ξ_{max} est **défini** comme l'avancement qui annule le premier une quantité de matière. Rien ne dit que, lorsque la réaction évolue, cet avancement sera réellement atteint. L'avancement final ξ_f peut être tel que : $\xi_f < \xi_{max}$ si un état d'équilibre est atteint avant que le réactif limitant soit épuisé.

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** (une autre réaction simultanée, non écrite ici, faisant intervenir ce couple acido-basique, régénère les ions H_3O^+). 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.

De plus, lorsque le solvant fait partie d'un bilan de matière, on sait que sa quantité (et donc sa concentration) est très grande devant celle des solutés. L'avancement est donc négligeable devant la quantité de solvant ; on peut donc considérer cette dernière comme constante. On écrit « solvant » ou « excès » dans le tableau d'avancement pour montrer qu'il s'agit d'une quantité quasi-constante, en grand excès, dont la valeur ne nous intéresse pas a priori.

Comme on est ici en solution aqueuse, le système est homogène et de volume $V \approx \text{Cte}$. On peut donc réaliser un tableau en concentrations et utiliser l'avancement volumique :

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	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 $x = x_{max}$ $= 0,0020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	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 $x_{max} = 0,0020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, alors qu'avec l'ion permanganate MnO_4^- , il aurait fallu un avancement $x_{max} = \frac{0,0090 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{4} = 0,00225 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour l'annuler.

Proportions stoechiométriques :

On rappelle qu'il s'agit d'un cas particulier de quantités initiales qui permet 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 :

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

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

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

Le tableau d'avancement est alors :

	CH ₃ CH ₂ OH	MnO ₄ ⁻	H ₃ O ⁺	CH ₃ COOH	Mn ²⁺	H ₂ O
$t = 0$	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 $x = x_{max}$ $= 0,0020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0	0	0,1	0,0100	0,0080	solvant

Concentrations en mol·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 $s_A A + s_B B = \text{produits}$.

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