

# SYSTÈME FERMÉ EN RÉACTION CHIMIQUE

<b>I</b>	<b>Description d'un système</b>	<b>2</b>
I.1	Notion de phase . . . . .	2
I.2	Composition d'un système . . . . .	2
I.2.a	La concentration . . . . .	3
I.2.b	Le titre molaire . . . . .	3
I.3	Cas d'une phase gazeuse . . . . .	3
I.3.a	La loi des gaz parfaits . . . . .	3
I.3.b	Volume molaire normal . . . . .	3
I.3.c	Mélange idéal de gaz et cas des gaz parfaits . . . . .	4
I.3.d	Ordres de grandeur . . . . .	4
<b>II</b>	<b>Paramétrage de l'évolution d'un système chimique</b>	<b>5</b>
II.1	Avancement $\xi$ d'une réaction chimique . . . . .	5
II.1.a	Définition et propriétés . . . . .	5
II.1.b	Algébrisation des coefficients stœchiométriques . . . . .	5
II.1.c	Réactif limitant (pour une réaction totale) : avancement maximal . . . . .	6
II.2	Mélange stœchiométrique . . . . .	6
II.3	Avancement volumique . . . . .	7
II.4	Taux d'avancement final . . . . .	7
<b>III</b>	<b>Exercices</b>	<b>7</b>
III.1	Utilisation de l'avancement d'une réaction chimique . . . . .	7
III.2	Lien entre avancement et pression d'un mélange gazeux . . . . .	7

Il s'agit, dans ce court chapitre, d'introduire des grandeurs permettant de décrire un système chimique. Ces notions sont utilisées dans tous les domaines de la chimie : cinétique chimique, chimie des solutions aqueuses ou thermodynamique chimique.

## I Description d'un système

On désigne par **système**, un ensemble de corps délimités dans l'espace par une surface :

- *réelle* (dans le cas d'un calorimètre par exemple, l'enveloppe de celui-ci constitue la surface limitante) ;
- *virtuelle* (lors d'un dosage, le contenu du becher et/ou de la burette peuvent constituer le système ; la surface qui le limite est toute surface fictive contenant la verrerie utilisée).

Tout ce qui n'appartient pas au système constitue le **milieu extérieur**.

### I.1 Notion de phase

On retiendra ces définitions, temporaires à ce stade du cours, d'une phase et de son caractère homogène :

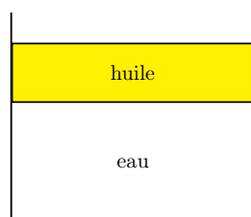
Une **phase** est un domaine du système où la masse volumique <sup>a</sup> est une fonction continue des variables d'espace. Elle est en outre dite **homogène** si la masse volumique y est constante.

a. On verra dans le cours de thermodynamique que, de manière plus générale, une phase est une région de l'espace dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont des fonctions continues des variables de l'espace.

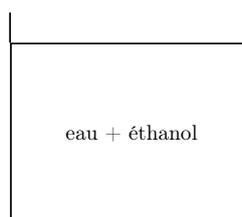
EXEMPLE 1 : Déposons un peu de sel au fond d'un verre et ajoutons délicatement de l'eau (sans touiller donc !). Peu de temps après, le sel s'est entièrement dissout et il a commencé à diffuser du fond du verre vers la surface libre du liquide. Comme la masse volumique  $\rho$  de l'eau est d'autant plus élevée que l'eau est salée, la masse volumique du liquide dans le verre décroît de manière continue avec l'altitude. Le liquide obtenu est donc constitué d'une phase unique. Toutefois, celle-ci n'est pas homogène c'est-à-dire que  $\rho = \rho(M)$ .

EXEMPLE 2 : L'eau et l'huile (voir *figure (a)*) constituent deux phases homogènes. En effet, la masse volumique  $\rho$  de chacun des deux fluides est constante (avec  $\rho_{huile} < \rho_{eau}$ ) mais à l'interface eau/huile,  $\rho$  est discontinue (on dit que l'eau et l'huile sont deux fluides non miscibles).

EXEMPLE 3 : Le mélange eau + éthanol (voir *figure (b)*) forme, après agitation, une unique phase homogène :  $\rho = cte$  et il n'y a pas d'interface où peut se produire une discontinuité de  $\rho$  (on dit que l'éthanol et l'eau sont deux fluides miscibles).



*figure (a)*



*figure (b)*

### I.2 Composition d'un système

Il est nécessaire de connaître la composition du système étudié. Si l'on considère une phase *homogène* contenant  $N$  espèces chimiques  $A_1, A_2, \dots, A_N$ , connaître la quantité de matière  $n_1, n_2, \dots, n_N$  de chaque espèce permet de caractériser la composition du système. Mais on peut aussi utiliser d'autres grandeurs :

## I.2.a La concentration

La **concentration** (volumique molaire)  $c_i$  de l'espèce chimique  $A_i$  est définie par :

$$c_i \triangleq \frac{n_i}{V} \quad (\text{en mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad 1$$

avec  $n_i$  la quantité de matière de l'espèce  $A_i$  (en mol) et  $V$  le volume de la phase (en L).

## I.2.b Le titre molaire

Le **titre molaire**  $x_i$  de l'espèce chimique  $A_i$  est défini par :

$$x_i \triangleq \frac{n_i}{\sum_{k=1}^{k=N} n_k} \quad (\text{sans dimension}) \quad 2$$

avec  $n_i$  la quantité de matière de l'espèce  $A_i$  (en mol).

**Propriété immédiate** : On remarque que  $\sum_{i=1}^{i=N} x_i = 1$ . Ainsi, il suffit de connaître le titre molaire de  $N - 1$  espèces parmi  $N$  pour en déduire le titre molaire de la manquante.

## I.3 Cas d'une phase gazeuse

### I.3.a La loi des gaz parfaits

On dit qu'une espèce gazeuse suit la loi des gaz parfaits lorsque sa pression  $P$ , son volume  $V$ , sa quantité de matière  $n$  et sa température  $T$  sont liés par l'équation :

ÉQUATION D'ÉTAT DES GAZ PARFAITS :

$$PV = nRT$$

- $P$  est la pression. Son unité SI est le pascal (Pa). On utilise également le bar (1 bar =  $10^5$  Pa).
- $V$  est le volume. Son unité SI est le mètre-cube ( $\text{m}^3$ ).
- $n$  est la quantité de matière. Son unité SI est la mole (mol).
- $T$  est la température absolue. Son unité SI est le kelvin (K). La température Celsius  $\theta$ , en degrés Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ), est définie par  $\theta = T - T_0$  avec  $T_0 = 273,15$  K.
- $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  est la constante des gaz parfaits.

### I.3.b Volume molaire normal

Le *volume molaire normal*  $V_m$  est le volume d'une mole de gaz parfait dans les *conditions normales de température et de pression* (abrégé en C.N.T.P.) fixées à  $0^{\circ}\text{C}$  et  $1,0000 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ . Calculer  $V_m$ .

---

1. Si une espèce  $A_i$  devait être présente dans plusieurs phases  $\varphi$ , il faudrait évidemment distinguer les concentrations de l'espèce  $A_i$  dans chacune des phases et les noter par exemple :  $c_i^\varphi \triangleq \frac{n_i^\varphi}{V^\varphi}$ .

2. Si une espèce  $A_i$  devait être présente dans plusieurs phases  $\varphi$ , il faudrait évidemment distinguer les titres molaires de l'espèce  $A_i$  dans chacune des phases et les noter par exemple :  $x_i^\varphi \triangleq \frac{n_i^\varphi}{\sum_{k=1}^N n_k^\varphi}$ .

### I.3.c Mélange idéal de gaz et cas des gaz parfaits

Considérons un gaz résultant du mélange de  $N$  espèces gazeuses (non nécessairement parfaits).

#### □ NOTION DE PRESSION PARTIELLE $P_i$ EN GAZ $i$

La **pression partielle**  $P_i$  en gaz  $i$  dans un mélange est la pression qu'exercerait ce gaz s'il était seul. <sup>a</sup>

a. Les pressions partielles des différents composants du mélange ne sont pas directement mesurables.

En particulier, si l'espèce  $A_i$  suit la loi des gaz parfaits alors  $P_i V = n_i R T$  où  $n_i$  est la quantité de matière de l'espèce  $A_i$  dans le mélange.

#### □ MÉLANGE IDÉAL DE GAZ ; CAS DES GAZ PARFAITS

On dit qu'un *mélange est idéal* lorsque la pression  $P$  du mélange est égale à la somme des

pressions partielles des gaz le constituant :

$$P = \sum_{i=1}^{i=N} P_i$$

**LOI DE DALTON** : Un mélange idéal de gaz parfaits suit la loi des gaz parfaits.

En effet,

#### Remarques :

- Dans les énoncés d'exercices, si on travaille avec un mélange de gaz parfaits, on omet quasi-systématiquement de signaler que le mélange est idéal. On fera donc toujours cette hypothèse (sauf mention contraire).
- Un manomètre ne donne accès qu'à la pression totale  $P$ .

**Dans un mélange idéal de gaz parfaits :**

$$P_i = x_i P$$

où  $P$  désigne la pression du mélange et  $P_i$  la pression partielle de l'espèce  $A_i$ .

En effet,

### I.3.d Ordres de grandeur

o Quelle est la densité moléculaire (= nombre de molécules par unité de volume)  $n^*$  d'un gaz parfait de pression  $P = 1,00$  bar et de température  $T = 300$  K ?

o Quelle est la densité moléculaire  $n_{eau}^*$  de l'eau liquide sous  $P = 1,00$  bar et à la température  $T = 300$  K ? Dans ces conditions  $\rho_{eau} = 1,0$  kg·L<sup>-1</sup>. On rappelle que  $M(H) = 1,0$  g·mol<sup>-1</sup> et  $M(O) = 16$  g·mol<sup>-1</sup>.

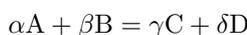
○ L'air est assimilé à un gaz parfait résultant du mélange idéal de  $\frac{4}{5}$  de diazote  $N_2$  et de  $\frac{1}{5}$  de dioxygène  $O_2$ . On rappelle que  $M(N) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ . Quelle est la masse volumique de l'air sous 1,00 bar et à la température  $T = 300 \text{ K}$  ?

## II Paramétrage de l'évolution d'un système chimique

### II.1 Avancement $\xi$ d'une réaction chimique

#### II.1.a Définition et propriétés

○ Considérons l'équation-bilan suivante :



A, B, C et D désignent les **réactants**<sup>3</sup> ;  $\alpha, \beta, \gamma$  et  $\delta$  les coefficients stœchiométriques associés. On note  $n_0(X)$  (respectivement  $n(X)(t)$ ) la quantité de matière à la date  $t = 0$  (respectivement à la date  $t$ ) de l'espèce  $X$ . Les coefficients stœchiométriques imposent des relations entre les quantités de matière :

$$\frac{n_0(A) - n(A)(t)}{\alpha} = \frac{n_0(B) - n(B)(t)}{\beta} = \frac{n_0(C) - n(C)(t)}{-\gamma} = \frac{n_0(D) - n(D)(t)}{-\delta}$$

C'est ce rapport commun que l'on nomme **avancement**  $\xi$  de la réaction chimique.

○ La seule connaissance de  $\xi(t)$  et des quantités de matière initiales permet de connaître à toute date les quantités de matière de toute les espèces :

- pour un réactif :  $n(\text{réactif})(t) = n_0(\text{réactif}) - \alpha_{\text{réactif}}\xi(t)$  où  $\alpha_{\text{réactif}}$  est le coefficient stœchiométrique du réactif considéré ;
- pour un produit :  $n(\text{produit})(t) = n_0(\text{produit}) + \alpha_{\text{produit}}\xi(t)$  où  $\alpha_{\text{produit}}$  est le coefficient stœchiométrique du produit considéré.

○ *Exemple* : Le tableau d'avancement associé à l'équation  $2 H_2 + O_2 = 2 H_2O$  est le suivant :

Quantités de matière (date $t = 0$ )	$n_0(H_2)$	$n_0(O_2)$	$n_0(H_2O)$
Quantités de matière (date $t$ )	$n_0(H_2) - 2\xi(t)$	$n_0(O_2) - \xi(t)$	$n_0(H_2O) + 2\xi(t)$

○ *Propriétés* :

- L'avancement  $\xi$  a la dimension d'une quantité de matière : il s'exprime en *mole*.
- L'avancement  $\xi$  dépend des coefficients stœchiométriques et **ne peut être défini qu'après avoir écrit l'équation-bilan.**

#### II.1.b Algébrisation des coefficients stœchiométriques

○ L'utilisation des relations précédentes demande de distinguer les *réactifs* des *produits* (changement de signe dans la relation « $n(t) = n_0 \pm \alpha\xi(t)$ »). L'introduction des *coefficients stœchiométriques algébriques*  $\nu$  permet d'éviter cette distinction.

3. *Réactant* désigne un réactif ou un produit.

Les coefficients stœchiométriques algébriques  $\nu$  sont définis ainsi :

— POUR UN RÉACTIF :  $\nu_{\text{réactif}} = -\alpha_{\text{réactif}}$  ;

— POUR UN PRODUIT :  $\nu_{\text{produit}} = \alpha_{\text{produit}}$ .

On a alors :  $n(\text{réactant})(t) = n_0(\text{réactant}) + \nu_{\text{réactant}}\xi(t)$

o Cette algébrisation apparaît de manière naturelle lorsque l'équation bilan  $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}$  est écrite sous la forme  $-2 \text{H}_2 - \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 0$ . On retrouve alors  $\nu(\text{H}_2) = -2$ ,  $\nu(\text{O}_2) = -1$  et  $\nu(\text{H}_2\text{O}) = +2$ .

### II.1.c Réactif limitant (pour une réaction totale) : avancement maximal

Une réaction chimique est qualifiée de **totale** lorsqu'elle s'achève lors de la consommation totale d'un des réactifs : ce réactif est appelé **réactif limitant**.

MÉTHODE : Pour l'identifier, il convient de calculer la valeur maximale de l'avancement limite  $\xi_{lim}$  correspondant à la disparition de chacun des réactifs. Le réactif associé à l'avancement limite le plus faible est le réactif limitant et la valeur de l'avancement maximal  $\xi_{max}$  correspond au plus petit des  $\xi_{lim}$ .

**Application :** la réaction de combustion qui suit est réputée totale. Les quantités de matières initiales sont portées dans le tableau ci-dessous. Complétez-le et déterminez le réactif limitant.

	$2 \text{C}_4\text{H}_{10}$	+	$13 \text{O}_2$	$\rightarrow$	$8 \text{CO}_2$	+	$10 \text{H}_2\text{O}$	
Quantités de matière à la date $t = 0$ (en mol.)	10		39		0		0	
Quantités de matière à la date $t$ (en mol.)								
Valeurs de $\xi_{lim}$ (en mol.)								

## II.2 Mélange stœchiométrique

Un mélange est dit **stœchiométrique** si les quantités de matière initiales (ou les concentrations initiales dans un mélange de volume constant) sont dans les proportions des nombres stœchiométriques de ces réactifs.

Pour une équation bilan  $\alpha A + \beta B = \text{produits}$ , cette condition s'écrit :  $\frac{n_0(A)}{\alpha} = \frac{n_0(B)}{\beta}$

Un mélange stœchiométrique possède les propriétés suivantes :

- o À chaque instant, les quantités de matière (ou les concentrations dans un mélange de volume constant) restent dans les proportions des nombres stœchiométriques des réactifs.
- o Les quantités de matière de tous les réactifs s'annulent alors pour la même valeur de l'avancement  $\xi$ .

Démonstration :

## II.3 Avancement volumique

Pour une réaction ayant lieu dans un mélange de volume  $V$  constant, on définit l'**avancement volumique**  $x$  par :

$$x \triangleq \frac{\xi}{V} \quad (\text{en mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

## II.4 Taux d'avancement final

La valeur de l'avancement de la réaction à l'état final est notée  $\xi_{\text{final}}$ . Cette valeur diffère en général de  $\xi_{\text{max}}$  car une transformation chimique n'est pas forcément totale.

On définit le **taux d'avancement final**  $\tau$  comme le rapport :

$$\tau \triangleq \frac{\xi_{\text{final}}}{\xi_{\text{max}}} \quad (\text{sans dimension})$$

Le taux d'avancement final  $\tau$  permet de spécifier le caractère total ou partiel d'une réaction chimique :

- Si  $0 < \tau < 1$ , il s'agit d'un **équilibre chimique**.
- Si  $\tau = 1$  alors la réaction est **totale**. En particulier, lorsque  $\tau$  est proche de 1, la réaction est dite **quantitative**.
- Si  $\tau = 0$  les réactifs ne réagissent pas (pas de réaction chimique). En particulier, si  $\tau$  est proche de 0, la réaction est **peu avancée**.

## III Exercices

### III.1 Utilisation de l'avancement d'une réaction chimique

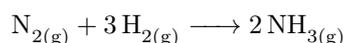
On considère la réaction totale d'oxydation de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  par le dioxygène  $\text{O}_2$  qui donne du monoxyde d'azote  $\text{NO}$  et de la vapeur d'eau à partir d'un mélange comportant initialement 18 mol d'ammoniac et 20 mol de dioxygène.

1. Ecrire l'équation de la réaction en faisant intervenir les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles. Soit  $\xi$  l'avancement correspondant. Exprimer, en fonction de  $\xi$ , la composition du système.
2. Quel est le réactif limitant ? Quel est l'avancement maximal ? Quelle est la composition du mélange réactionnel à la fin de la réaction ?
3. Quelle quantité de dioxygène devrait comporter le mélange initial pour être stœchiométrique ?

*Solution : 1.  $n(\text{NH}_3) = 18 - 4\xi$  ;  $n(\text{O}_2) = 20 - 5\xi$  ;  $n(\text{NO}) = 4\xi$  ;  $n(\text{H}_2\text{O}) = 6\xi$ . 2. Le dioxygène est le réactif limitant avec  $\xi_{\text{max}} = 4$  mol. En fin de réaction,  $n(\text{NH}_3) = 2$  mol ;  $n(\text{O}_2) = 0$  ;  $n(\text{NO}) = 16$  mol et  $n(\text{H}_2\text{O}) = 24$  mol. 3.  $n(\text{O}_2) = 22,5$  mol.*

### III.2 Lien entre avancement et pression d'un mélange gazeux

L'équation de la synthèse de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  en phase gazeuse est :



On mélange initialement 7,1 mol de diazote et 20,7 mol de dihydrogène dans un volume  $V$  constant à une température  $T$  constante.

1. Exprimer la pression partielle  $P(\text{H}_{2(\text{g})})$  en dihydrogène en fonction de l'avancement  $\xi$ , de la pression totale  $P$  et des données numériques.
2. Etablir l'expression de la pression totale  $P$  en fonction de l'avancement  $\xi$ , de la pression initiale  $P_0$  et des données numériques.

*Solution* : **1.**  $P(\text{H}_{2(\text{g})}) = \frac{20,7 - 3\xi}{27,8 - 2\xi} \cdot P$     **2.**  $P = \frac{27,8 - 2\xi}{27,8} \cdot P_0$