

3. Évolution d'un système chimique

Mise en situation

La couleur peut nous donner des indications sur les réactions chimiques ou les phénomènes physiques, y compris dans notre vie quotidienne. Nous savons tous que la couleur d'un verre de grenadine est d'autant plus intense qu'il contient beaucoup de sirop. De la même façon, une solution de sulfate de cuivre est d'autant plus intense que la concentration en sulfate de cuivre est importante. La tentation est donc grande d'essayer de relier une mesure de l'intensité de la couleur (absorbance ou transmittance : mesure de l'absorption ou de la transmission) avec la concentration d'une solution.

Beaucoup de tests d'identification d'ions en solution se font par leur coloration ou celle du précipité obtenu. Mais parfois, les réactions ne semblent pas se dérouler totalement et des réactifs semblent encore présents alors que la réaction semble arrêtée. Voyons donc de quelle façon les quantités de réactifs et de produits varient au cours d'une réaction chimique afin de prévoir l'évolution de ces systèmes et de déterminer quel réactif est susceptible de limiter une réaction.

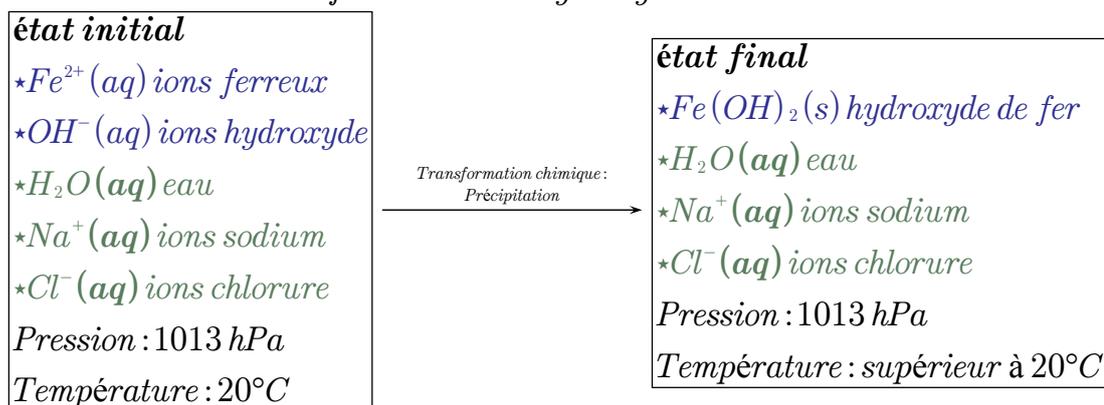
Écriture d'une réaction chimique : équation-bilan

L'équation bilan traduit le **bilan chimique d'une réaction**. On y trouve **les éléments chimiques qui réagissent entre eux, appelés réactifs**, et **les éléments chimiques obtenus en fin de réaction, appelés produits**. Ces deux groupes sont séparés par une flèche qui indique le type de réaction qui se produit.

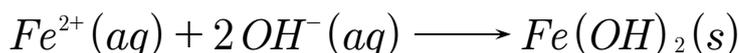
Prenons l'exemple de l'identification de la présence des ions ferreux Fe^{2+} dans une solution par les ions hydroxyde. Il se forme un précipité vert d'hydroxyde de fer II :

Le système chimique :

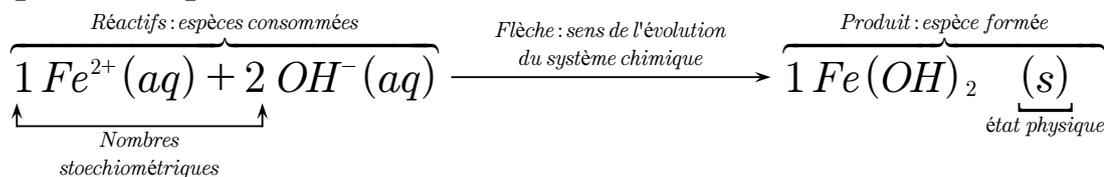
solution de chlorure de fer II avec de l'hydroxyde de sodium



On peut donc écrire l'équation-bilan de réaction en respectant la loi de conservation de la matière : il doit y avoir autant d'éléments chimiques de chaque sorte et de charges électriques dans les réactifs et les produits. Les nombres placés devant les formules chimiques pour satisfaire à la loi de conservation de la matière sont appelés **nombres stœchiométriques** :



qui correspond à :



Remarque : Les nombres stœchiométriques égal à 1 ne sont généralement pas indiqués.

Mélange stoechiométrique

Une réaction chimique possède deux états fondamentaux : l'**état initial, au début de la réaction** chimique et l'**état final, en fin de réaction** chimique.

Comme les réactions ne sont généralement pas instantanées, on peut également observer des **états intermédiaires**.

Les nombres **stoechiométriques**, qui ont été déterminés au moment d'équilibrer l'équation-bilan de réaction, définissent les conditions idéales pour que la **réaction soit totale**.

Par exemple, dans la réaction précédente, si on introduit exactement une mole d'ions ferreux dans une solution contenant deux moles d'ions hydroxyde, on obtiendra une mole d'hydroxyde de fer solide et il ne restera plus de réactifs en solution à l'état final.

On parle alors d'un mélange stœchiométrique : les quantités des réactifs sont dans les proportions des nombres stœchiométriques des réactifs.

On peut modéliser ce type de mélange de la façon suivante :

Si l'équation – bilan de réaction est :



les réactifs A et B sont en proportion stoechiométrique si :

$$\frac{n_{oA}}{a} = \frac{n_{oB}}{b}$$

avec n_{oA} et n_{oB} correspondant au nombre de moles initiales de A et B

Exemple : dans la réaction de précipitation précédente, tout état initial qui contiendra deux fois plus de moles d'ions hydroxyde par rapport au nombre de moles d'ions ferreux sera stœchiométrique.

Réactif limitant

Si les réactifs d'une réaction chimique ne sont pas introduits en quantités stœchiométriques, cela signifie que l'un d'entre eux n'a pas été introduit en quantité suffisante pour permettre la transformation complète des autres réactifs. En revanche, ce réactif va totalement disparaître alors qu'il va rester une certaine quantité de matière des autres réactifs.

Le réactif qui est totalement consommé au cours d'une réaction chimique, où les quantités stœchiométriques ne sont pas respectées, est appelé réactif limitant.

Avancement d'une réaction chimique

L'avancement d'une réaction chimique est noté χ et s'exprime en mole. C'est une grandeur qui permet de suivre l'évolution d'une réaction chimique.

Avant que la réaction ne démarre, lorsqu'on est à l'état initial, $\chi = 0$ mol. L'avancement est nul car la réaction n'a pas encore commencée. Au fur et à mesure de la réaction chimique, l'avancement χ augmente jusqu'à une valeur χ_{\max} lorsque la réaction est terminée.

L'avancement maximal, χ_{\max} , est la plus petite valeur de l'avancement qui annule la quantité d'au moins un réactif (tous les réactifs si la réaction se fait avec des quantités stœchiométriques). C'est également l'avancement maximal qui permet de réaliser le bilan matière et, donc, de calculer les quantités de toutes les espèces en fin de réaction chimique.

Pour déterminer l'évolution des quantités de matière au cours d'une réaction chimique, on utilise un tableau d'avancement.

Pour réaliser ce tableau d'avancement, on a besoin de connaître les quantités de matière (nombre de moles) des réactifs. **On place ensuite dans le tableau, devant l'avancement χ , le nombre stœchiométrique de l'espèce correspondante, précédé d'un signe négatif pour les réactifs (qui disparaissent) et d'un nombre positif pour les produits (qui apparaissent).**

Exemple :

Voyons un exemple avec la réaction de combustion du méthane dans le dioxygène. Voici l'équation-bilan équilibrée de cette réaction :



Imaginons que la réaction démarre dans un récipient contenant **0,4 moles de méthane** et **2 moles de dioxygène**.

Voici le tableau d'avancement dans ces conditions :

Bilan chimique		$1 \text{CH}_4(g) + 2 \text{O}_2(g) \longrightarrow 1 \text{CO}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(g)$			
État du système	Avancement en mol	quantités de matières en mol			
		n (CH ₄)	n (O ₂)	n (CO ₂)	n (H ₂ O)
État initial	$\chi = 0$	0,4	2	0	0
État intermédiaire	χ	$0,4 - 1 \chi$	$2 - 2 \chi$	$0 + 1 \chi$	$0 + 2 \chi$
État final	$\chi = \chi_{\max}$	$0,4 - 1 \chi_{\max}$	$2 - 2 \chi_{\max}$	$0 + 1 \chi_{\max}$	$0 + 2 \chi_{\max}$

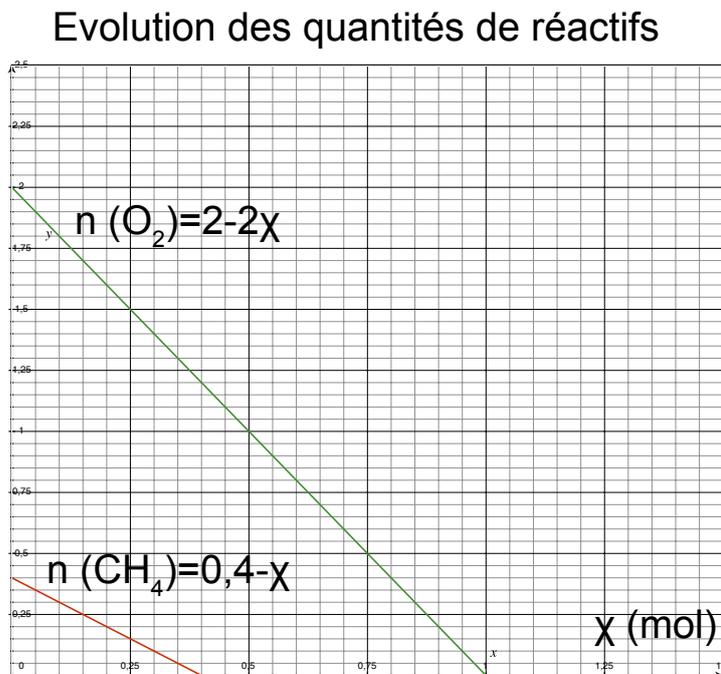
Avec l'aide de ce tableau nous allons pouvoir **déterminer quel est le réactif limitant** : c'est celui dont la quantité de matière va arriver en premier à une valeur nulle.

Il y a deux manières de procéder : graphiquement ou par le calcul.

Graphiquement : la quantité de matière de chaque réactif évolue selon une équation qui se lit dans l'état intermédiaire. Nous avons deux réactifs :

- Pour le **méthane** : $n(\text{CH}_4) = 0,4 - 1 \chi$; mathématiquement : $y = 0,4 - x$
- Pour le **dioxygène** : $n(\text{O}_2) = 2 - 2 \chi$; mathématiquement : $y = 2 - 2x$

Il suffit de voir quelle courbe arrive la première à zéro :



Par le calcul : il faut déterminer quelle est la valeur de l'avancement maximal quand la quantité de matière des deux réactifs est égale à zéro :

- Pour le **méthane** : $0,4 - \chi_{\text{max}} = 0$ donc $\chi_{\text{max}} = 0,4$ mol
- Pour le **dioxygène** : $2 - 2 \chi_{\text{max}} = 0$ donc $\chi_{\text{max}} = 2/2 = 1$ mol

On voit ici dans les deux cas que c'est le méthane qui est le réactif limitant et que l'avancement maximal est égal à 0,4 mol. En fin de réaction il y aura donc $1 \times 0,4$ mol de méthane (donc 0,4 mol) consommé : il ne restera donc plus de méthane. Pour le dioxygène $2 \times 0,4$ mol (donc 0,8 mol) auront été consommés : il restera donc $2 - 0,8 = 1,2$ mol de dioxygène.

On peut facilement calculer la quantité de produits obtenus : $1 \chi_{\text{max}}$ donc 0,4 mol de dioxyde de carbone et $2 \chi_{\text{max}}$ donc 0,8 mol d'eau.

A partir de ces informations il est possible de prévoir également **l'évolution de la couleur d'un système** : Si l'une des substances (des réactifs ou des produits) est colorée, **le calcul de la quantité de matière de cette substance en fin de réaction permet de prévoir la couleur du mélange**. Si la substance disparaît, par exemple, la solution va devenir incolore. Si la substance apparaît au cours de la réaction, la solution va se colorer.

L'intensité de la couleur peut permettre de vérifier la quantité d'une matière colorée en solution en mesurant l'absorbance de la substance.