

Bilans de matière en chimie

par Carol GARNIER-COUSIN
 professeur de physique-chimie en MPSI
 Lycée Jacques Decour - 75009 Paris

RÉSUMÉ

L'origine de cet article est une constatation de la difficulté des élèves à maîtriser «la règle de trois» dans la résolution des problèmes de chimie au lycée. Elle consiste à présenter les bilans sous forme de tableaux d'avancement de la réaction chimique. La notation ξ de l'avancement de la réaction chimique, conforme aux normes UICPA, peut être transformée en x pour simplifier l'écriture.

Mon fils, élève de première S, après deux échecs successifs en contrôle m'a demandé comment j'expliquerais les réactions chimiques. La présentation, sous forme de tableaux d'avancement de la réaction chimique, lui a permis d'obtenir, sans difficulté, simultanément et rapidement l'ensemble des résultats demandés. Les réactions des professeurs de lycée face à cette méthode ne sont pas unanimes. Je remercie ma collègue Danielle MICHEL qui utilise avec succès ces tableaux dans son enseignement au lycée. Elle a eu la gentillesse de me fournir les exercices qu'elle propose à ses élèves. J'aimerais dédier cet article à mon ancien professeur de physique-chimie en mathématiques spéciales au lycée Saint-Louis, Monsieur MARCK, grâce auquel j'ai pu enfin faire de la chimie sans me tromper sur les nombres stœchiométriques. Il était le précurseur de la méthode de la réaction prépondérante qu'il avait présenté dans un BUP des années 60 et que j'ai pu expérimenter en tant qu'élève. Qu'il trouve ici mes remerciements pour son enseignement.

1. PRÉSENTATION DES BILANS DE MATIÈRE SOUS FORME DE TABLEAUX

On considère un équilibre chimique entre réactants A_i et produits A_i' suivant l'équation-bilan :

$$\sum \alpha_i A_i = \sum \alpha_i' A_i'^*$$

* NDLR : Le signe = (égal) est la norme recommandée par l'UICPA pour traduire un bilan de réaction chimique. Il provient de l'égalité mathématique $\sum \alpha_i M(A_i) = \sum \alpha_i' M(A_i')$ qui exprime la conservation de la masse du système. L'équation-bilan n'est donc que l'écriture simplifiée de cette égalité dont on a supprimé le symbole de la masse molaire M .

n_i^o et $n_i'^o$ sont les quantités initiales de matière de réactants A_i et de produits A_i' ; n_i et n_i' sont les quantités de matière de réactants A_i et de produits A_i' à un instant quelconque.

ξ désigne l'avancement de la réaction chimique. Il est défini par la relation suivante :

$$\frac{n_i' - n_i'^o}{\alpha_i'} = - \frac{n_i - n_i^o}{\alpha_i} = \xi.$$

Cette relation traduit simplement le fait que les variations de quantité de matière de chaque réactif se font proportionnellement aux nombres stœchiométriques :

$$n_i' = n_i'^o + \alpha_i' \cdot \xi,$$

$$n_i = n_i^o - \alpha_i \cdot \xi.$$

Ces résultats peuvent être présentés sous forme de tableau avec en première ligne, les quantités de matière initiales ($t = 0$), en deuxième ligne les quantités de matière à un instant t quelconque. Une troisième ligne donnera les quantités de matière après réaction, c'est-à-dire lorsque le réactif limitant aura été totalement consommé ou lorsque l'équilibre chimique sera obtenu.

	$\alpha_i A_i$	=	$\alpha_i' A_i'$
Avant réaction ($t = 0$)	n_i^o		$n_i'^o$
t	$n_i = n_i^o - \alpha_i \cdot \xi$		$n_i' = n_i'^o + \alpha_i' \cdot \xi$
Après réaction ($t = \infty$)			

2. APPLICATIONS NIVEAU SECONDE

2.1. Combustion du magnésium

On place 4,86 g de magnésium enflammé dans un flacon de 1200 cm³ rempli de dioxygène dans les conditions de température et de pression où le volume molaire est $V_M = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) Écrire l'équation-bilan de la réaction.

b) Quelle est la masse de magnésium qui ne réagira pas ?

c) Quelle est la masse d'oxyde de magnésium MgO obtenue ?

$$Mg = 24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad ; \quad O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

	2 Mg	+	O ₂	=	2 MgO
Avant réaction (t = 0)	0,2		0,05		0
t	0,2 - 2ξ		0,05 - ξ		2ξ
Après réaction	0,2 - 2*0,05 0,1		0		2*0,05 0,1

D'après l'énoncé on sait déjà que le dioxygène est le réactif limitant $\xi = \mathbf{0,05 \text{ mol}}$.

$m(\text{MgO}) = 0,1 * 40,3 = 4,03 \text{ g}$	$m(\text{Mg}) = 0,1 * 24,3 = 2,43 \text{ g}$
---	--

2.2. Action du dichlore sur le fer

On fait réagir le dichlore avec le fer. On obtient le chlorure de fer (III) FeCl₃.

a) Écrire l'équation-bilan de la réaction.

b) Quelle masse de chlorure de fer (III) obtient-on si on utilise 7,1 g de dichlore et 2,24 g de fer.

c) Quelle est la masse du corps en excès ?

$$Fe = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad ; \quad Cl = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

	2 Fe	+	3 Cl ₂	=	2 FeCl ₃
Avant réaction (t = 0)	0,04		0,1		0
t	0,04 - 2ξ		0,1 - 3ξ		2ξ
Après réaction	0		0,1 - 0,06 0,04		2*0,02 0,04

Si Fe réactif limitant :

$$0,04 - 2\xi_1 = 0 \Rightarrow \xi_1 = 0,02 \text{ mol}$$

Si Cl₂ réactif limitant :

$$0,1 - 3\xi_2 = 0 \Rightarrow \xi_2 = 0,033 \text{ mol}$$

$\xi_1 < \xi_2 \Rightarrow$ Fe réactif limitant :

$$\xi = \xi_1 = \mathbf{0,02 \text{ mol}}$$

$m(\text{FeCl}_3) = 0,04 * 162,5 = 6,5 \text{ g}$	$m(\text{Cl}_2) = 0,04 * 71 = 2,84 \text{ g}$
---	---

3. APPLICATIONS NIVEAU PREMIÈRE

3.1. Action des acides sur les métaux

On verse une masse $m = 1,0$ g de limaille de fer dans un erlenmeyer contenant 250 mL d'une solution diluée et froide d'acide sulfurique telle que la concentration en ions hydrogène soit initialement égale à $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

- a) Écrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit.
 b) Quel est le volume total de dihydrogène dégagé ?
 c) Quelles sont les concentrations finales en ions hydrogène et en ions fer (III) ?

$$Fe = 56 \text{ g.mol}^{-1} ; V_M = 24 \text{ L.mol}^{-1}$$

	Fe	+ 2 H ⁺	=	Fe ²⁺	+ H ₂
Avant réaction ($t = 0$)	0,018	0,05		0	0
t	$0,018 - \xi$	$0,05 - 2\xi$		ξ	ξ
Après réaction	0	$0,05 - 2*0,018$ 0,014		0,018	0,018

Si Fe réactif limitant :

$$0,018 - \xi_1 = 0 \Rightarrow \xi_1 = 0,018 \text{ mol}$$

Si H⁺ réactif limitant :

$$0,05 - 2\xi_2 = 0 \Rightarrow \xi_2 = 0,025 \text{ mol}$$

$\xi_1 < \xi_2 \Rightarrow$ Fe réactif limitant :

$$\xi = \xi_1 = \mathbf{0,018 \text{ mol}}$$

$V(\text{H}_2) = 0,018 * 24 =$ 0,43 L	$[\text{H}^+] = 0,014 / 0,25 =$ 0,056 mol.L⁻¹	$[\text{Fe}^{2+}] = 0,018 / 0,25 =$ 0,072 mol.L⁻¹
---	--	--

3.2. Fonctionnement de pile

On considère une pile fer - argent mettant en jeu les couples Fe²⁺/Fe et Ag⁺/Ag. L'électrode d'argent constitue le pôle positif de cette pile. Chaque demi-pile contient $V = 100$ mL de solution de concentration initiale en cations métalliques $C_o = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer les concentrations des ions métalliques et la variation de masse de l'électrode d'argent quand la masse de l'électrode de fer a diminué de 50 mg.

$$Fe = 56 \text{ g.mol}^{-1} ; Ag = 108 \text{ g.mol}^{-1}$$

	Fe	+ 2 Ag ⁺	=	Fe ²⁺	+ 2 Ag
Avant fonctionnement	n _{Fe}	0,01		0,01	n _{Ag}
t	n _{Fe} - ξ	0,01 - 2ξ		0,01 + ξ	n _{Ag} + 2 ξ
Après fonctionnement	n _{Fe} - 8,9.10⁻⁴	0,01 - 2*8,9.10 ⁻⁴ 0,822.10⁻²		0,01 + 8,9.10 ⁻⁴ 1,089.10⁻²	n _{Ag} + 1,78.10⁻³

$$\xi = 50.10^{-3} / 56 = 8,9.10^{-4} \text{ mol}$$

$\Delta m(\text{Ag}) = 108 * 1,78.10^{-3}$ 0,19 g	$[\text{Ag}^+] = 0,822.10^{-2} / 0,1$ 0,0822 mol.L⁻¹	$[\text{Fe}^{2+}] = 1,089.10^{-2} / 0,1$ 0,1089 mol.L⁻¹
---	---	--

4. APPLICATIONS NIVEAU TERMINALE

4.1. Réaction acide faible - base faible

On place en solution, dans de l'eau pure, 0,1 mol de chlorure d'ammonium NH₄Cl et 0,2 mol de fluorure de sodium Na₂F de manière à obtenir un litre de solution. La réaction prépondérante est la neutralisation des ions NH₄⁺ par les ions F⁻, elle est considérée comme totale.

- a) Écrire l'équation-bilan de la réaction.
- b) Calculer les concentrations des différentes espèces présentes dans la solution et le pH de la solution.

$$pK_A(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2$$

	NH ₄ ⁺	+ F ⁻	=	NH ₃	+ HF
Avant réaction (t = 0)	0,1	0,2		0	0
t	0,1 - ξ	0,2 - ξ		ξ	ξ
Après réaction	0	0,10		0,10	0,10

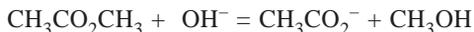
NH₄⁺ est réactif limitant :

$$0,1 - \xi = 0 \Rightarrow \xi = \mathbf{0,10 \text{ mol}}$$

$[\text{F}^-] = \mathbf{0,10 \text{ mol.L}^{-1}}$	$\text{pH} = \text{p}K_A = \mathbf{3,2}$	$[\text{HF}] = \mathbf{0,10 \text{ mol.L}^{-1}}$
---	--	--

4.2. Cinétique chimique

On mélange à l'instant $t = 0$ une solution d'acétate de méthyle avec une solution d'hydroxyde de sodium, les concentrations initiales dans le mélange de volume total 1 L étant égales à $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Le mélange est alors le siège d'une réaction totale et lente appelée saponification :



Par dosage de prélèvements on détermine la concentration molaire C en ions hydroxyde à différents instants t .

Le tracé de la courbe $1/C - 1/C_0$ montre que les points expérimentaux s'alignent sur une droite, passant par l'origine, de pente $k = 0,0137 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

- Quelle relation lie les concentrations en alcool et en ions acétate à chaque instant ?
- Quelles sont les concentrations en ester et en ions hydroxyde au bout d'un temps infini ?
- Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour lequel $C = C_0 / 2$.

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$	+ OH^-	=	CH_3CO_2^-	CH_3OH
Avant réaction ($t = 0$)	0,1	0,1		0	0
t	$0,1 - \xi$	$0,1 - \xi$		ξ	ξ
$t = \infty$	0	0		0,1	0,1

D'après le tableau les concentrations en ester et en ions hydroxyde sont égales à tout instant.

Au bout d'un temps infini $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{CH}_3\text{OH}] = C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour $t_{1/2}$, $C = C_0 / 2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow k \cdot t_{1/2} = (2 / C_0) - (1 / C_0) = (1 / C_0) \Rightarrow$

$$t_{1/2} = 1/C_0 k = 1/(0,1 \cdot 0,0137)$$

$$t_{1/2} = \mathbf{730 \text{ s}}$$

4.3. Dosage rédox (enseignement de spécialité)

Pour doser une solution S d'eau oxygénée de concentration c inconnue, on place 10 mL de solution S dans un bécher ; on y ajoute 1 mL d'acide sulfurique concentré et on additionne progressivement une solution de permanganate de potassium titrée à

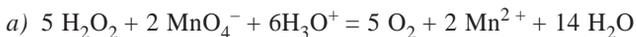
2 mol.L⁻¹. On observe une teinte violette persistante à l'équivalence pour un volume versé V_e de 20 mL.

a) Écrire les demi-réactions électroniques pour les couples MnO₄⁻/Mn²⁺ et O₂/H₂O₂ et l'équation-bilan de la réaction sachant que le dosage donne lieu à dégagement de dioxygène.

b) Calculer la concentration c initiale de la solution S, la concentration en ions Mn²⁺ et le volume de dioxygène dégagé à l'équivalence.

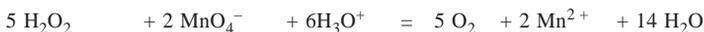
$$\text{On donne } V_M = 24 \text{ L.mol}^{-1}.$$

c) Calculer les concentrations des différentes espèces autres que H₃O⁺ en solution et le volume de dioxygène dégagé pour des volumes V de permanganate versés : V = V_e / 2 et V = 2 V_e.



b) Bilan de matière pour V = V_e où le nombre de mol de MnO₄⁻ versé est :

$$2 \cdot 20 \cdot 0,001 = 0,04 \text{ mol}$$



Avant réaction	0,01*c	0,04	excès				excès
Après réaction	0,01*c - 5ξ _e = 0	0,04 - 2ξ _e = 0	excès		5ξ _e	2ξ _e	excès

A l'équivalence on a les mêmes quantités de matière d'oxydant et de réducteur en présence, ils sont totalement consommés par la réaction chimique.

$$\xi_e = 0,01 \cdot c / 5 = 0,04 / 2 = 0,02 \text{ mol}$$

c = 10 mol.L⁻¹	[Mn²⁺] = 2*0,02/30*10⁻³ = 1,33 mol.L⁻¹	V_{O2} = 5*0,02*24 = 2,4 L
----------------------------------	--	---

c) Bilan de matière pour V = V_e / 2 où le nombre de mol de MnO₄⁻ versé est :

$$2 \cdot 10 \cdot 0,001 = 0,02 \text{ mol}$$



Avant réaction	0,01*10 = 0,1	0,02	excès				excès
Après réaction	0,1 - 5ξ	0,02 - 2ξ = 0	excès		5ξ	2ξ	excès

Avant l'équivalence MnO_4^- est le réactif limitant $\Rightarrow [\text{MnO}_4^-] = 0 \Rightarrow$

$$\xi = 0,02 / 2 = 0,01 \text{ mol}$$

$[\text{H}_2\text{O}_2] =$ $(0,1 - 5*0,01) / (20*10^{-3})$ 2,5 mol.L⁻¹	$[\text{Mn}^{2+}] =$ $2*0,01 / (20*10^{-3}) =$ 1 mol.L⁻¹	$V_{\text{O}_2} =$ $5*0,01*24 =$ 1,2 L
--	--	---

Bilan de matière pour $V = 2V_e$ où le nombre de mol de MnO_4^- versé est :

$$2*40*0,001 = 0,08 \text{ mol}$$



Avant réaction	0,01*10 = 0,1	0,08	excès				excès
Après réaction	0,1 - 5ξ = 0	0,08 - 2ξ	excès		5ξ	2ξ	excès

Après l'équivalence H_2O_2 est le réactif limitant $\Rightarrow [\text{H}_2\text{O}_2] = 0 \Rightarrow$

$$\xi = 0,1 / 5 = 0,02 \text{ mol}$$

$[\text{MnO}_4^-] =$ $(0,08 - 2*0,02) / (50*10^{-3})$ 0,8 mol.L⁻¹	$[\text{Mn}^{2+}] =$ $2*0,02 / (50*10^{-3}) =$ 0,8 mol.L⁻¹	$V_{\text{O}_2} =$ $5*0,02*24 =$ 2,4 L
---	--	---

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. MEYER : «*Différents types de dosages, détermination de la concentration d'un réactif par dosage et rendement d'une réaction*» - BUP n° 785, juin 1996, page 1133.
- [2] A. GILLES : «*Traitement quantitatif d'une réaction chimique ; application aux dosages*» - BUP n° 785, juin 1996, page 1141.
- [3] F. ROUQUEROL et M. LAFFITTE : «*Plaidoyer pour l'utilisation chimique*» - BUP n° 674, mai 1985, page 1073.
- [4] F. ROUQUEROL et M. LAFFITTE : «*Le moteur des réactions chimiques*» - BUP n° 704, mai 1988, page 562.
- [5] J.-C. BEQUET et Ph. JULLIARD : «*Mise en évidence de la linéarité cachée dans les dosages*» - BUP n° 774, mai 1995, page 923.