

NOTION D'AVANCEMENT D'UNE RÉACTION CHIMIQUE

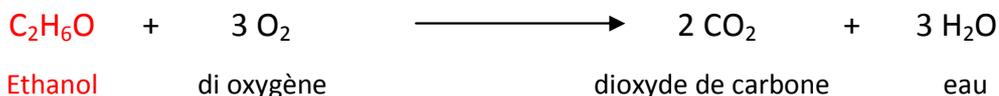
TABLEAU D'AVANCEMENT

Prof : BEN KAHLA JAWHER

Une transformation chimique est l'évolution d'un système chimique d'un état initial à un état final.

I - Etude d'un exemple avec la transformation de combustion de l'éthanol:

On considère la réaction de combustion complète de l'éthanol :



Rappel : (1,3,2,3) sont les coefficients stœchiométriques.

a) Interprétation de l'équation :

Compléter : Quand l'éthanol brûle dans le O₂, au niveau des molécules cela signifie :

- 1 molécule d'éthanol C₂H₆O réagit avec molécules de dioxygène pour former molécules de CO₂ et molécules d'eau.
- 50 molécule d'éthanol C₂H₆O réagit avec molécules de dioxygène pour former molécules de CO₂ et molécules d'eau.
- Maintenant on parle en grande quantité de molécules : on va raisonner sur les moles : 1 mole d'éthanol réagit avec moles de dioxygène pour former moles de CO₂ et moles d'eau. (**Rappel** : 1 mole = 6,023.10²³.)

b) Si au début d'une expérience :

- **A l'état initial** (à t = 0), on a placé un certain nombre de mole n₁ d'éthanol et n₂ de dioxygène; il n'y a pas encore de CO₂ ni d'eau H₂O donc leur quantité de matière est **nulle**.

L'équation					
		C ₂ H ₆ O + 3 O ₂ → 2 CO ₂ + 3 H ₂ O			
Etat de système	Avancement	Quantités de matières (en mol)			
Etat initial (t = 0)	x _i = 0	n ₁	n ₂	0	0

- **Au cours du temps**, c'est-à-dire dans un état **intermédiaire** a une date **t** quelconque.

L'éthanol va perdre **x** moles et le O₂ va en perdre 3 fois plus (car coefficient 3) donc le O₂ va perdre **3 x** moles ; Il va se former **2 x** moles (car coefficient 2) de CO₂ et **3x** moles de H₂O (car coefficient 3) : la réaction a avancée **x** (moles) de fois a la date t.

On a respecté la proportionnalité (1,3,2,3) :

L'équation					
		C ₂ H ₆ O + 3 O ₂ → 2 CO ₂ + 3 H ₂ O			
Etat de système	Avancement	Quantités de matières (en mol)			
Etat initial (t = 0)	0	n ₁	n ₂	0	0
Etat intermédiaire t	x	n ₁ - x	n ₂ - 3x	2x	3x

- L'avancement x augmente au cours de la réaction entre la valeur initiale 0 et une valeur finale x_f quand les quantités d'espèces n'évoluent plus ; x_f est appelé avancement final.
Pour l'état final, l'éthanol va perdre x_f moles et O₂ va en en perdre 3 fois plus donc le O₂ va perdre 3 x_f moles. Il va se former 2 x_f moles de CO₂ et 3x_f moles de H₂O :

Tableau descriptif d'évolution de système chimique : Tableau d'avancement

L'équation		$C_2H_6O + 3 O_2 \longrightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$			
Etat de système	Avancement	Quantités de matières (en mol)			
Etat initial (t = 0)	0	n_1	n_2	0	0
Etat intermédiaire t	x	$n_1 - x$	$n_2 - 3x$	2x	3x
Etat final t_f	x_f	$n_1 - x_f$	$n_2 - 3x_f$	$2x_f$	$3x_f$

Dans un tableau d'avancement, on note l'équation bilan, l'état initial (instant $t = 0$), l'état intermédiaire (instant t quelconque) et l'état final (instant t_f) de système chimique étudié.

Exercice d'application :

a) Compléter, en le justifiant, le tableau d'avancement suivant ($0 < t_1 < t_2 < t_3 < t_f$) :

L'équation		$2 CO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2 CO_{2(g)}$		
Etat de système	Avancement(mol)	Quantités de matières (en mol)		
Etat initial (t = 0)	0	4,6	3	0
Etat intermédiaire t_1	x_1
Etat intermédiaire t_2	$x_2 = 0,8$
Etat intermédiaire t_3	x_3	3
Etat final t_f	x_f	0,7

b) Déduire le réactif limitant ?

II- A quoi sert un tableau d'avancement ?

a) Le tableau d'avancement (ou Tableau descriptif d'évolution d'un système chimique)

L'équation		$a A + b B \longrightarrow c C + d D$			
Etat de système	Avancement	Quantités de matières (en mol)			
Etat initial (t = 0)	0 (x=0)	n_{iA}	n_{iB}	0 ($= n_{iC}$)	0 ($= n_{iD}$)
Etat intermédiaire t	x	$n_A = n_{iA} - a x$	$n_B = n_{iB} - b x$	$n_C = c x$	$n_D = d x$
Etat final t_f	x_f	$n_{fA} = n_{iA} - a x_f$	$n_{fB} = n_{iB} - b x_f$	$n_{fC} = c x_f$	$n_{fD} = d x_f$

Dans le tableau précédent : **x** représente l'avancement de la réaction à la date **t**,

n_{iA} : la quantité de matière initiale de A (à $t = 0$) ; n_{iB} : la quantité de matière initiale de B (à $t = 0$) ;

$n_A(t)$: la quantité de matière de A à la date t ; $n_B(t)$: la quantité de matière de B à la date t ;

$n_C(t)$: la quantité de matière de C à la date t ; $n_D(t)$: la quantité de matière de D à la date t ;

n_{fA} : la quantité de matière finale de A ; n_{fB} : la quantité de matière finale de B ;

n_{fC} : la quantité de matière finale de C ; n_{fD} : la quantité de matière finale de D ;

Remarques : - Parfois les quantités de matières initiales n_{iC} et n_{iD} peuvent être non nulles.

- La réaction n'est pas nécessairement totale, elle peut être aussi limitée.

Étapes pour remplir un tableau d'avancement : A l'état initial, puisque la transformation n'a pas encore démarrée $x = 0$ (il n'y a ni perte ni gain de moles).

Prévoir le sens d'évolution de la transformation.

Dans le cas cité précédemment en a), la réaction évolue spontanément dans le sens direct;

Au cours de la transformation, x va augmenter jusqu'à une valeur finale x_f à l'état final ; $n_A(t)$ et $n_B(t)$ diminuent jusqu'à respectivement n_{fA} et n_{fB} , alors que $n_C(t)$ et $n_D(t)$ augmentent jusqu'à respectivement n_{fC} et n_{fD} .

Activité : Montrer que dans le cas de tableau descriptif précédent, l'avancement x de la réaction à une date t s'exprime par :

$$x(t) = \frac{n_{iA} - n_A(t)}{a} = \frac{n_{iB} - n_B(t)}{b} = \frac{n_C(t)}{c} = \frac{n_D(t)}{d}$$

.....
.....
.....

b) A quoi sert un tableau d'avancement ? Un tableau d'avancement permet de suivre l'évolution de la transformation chimique ;

il décrit l'état d'un système chimique (bilan de matière) à tout instant de la réaction.

Chaque cellule (case) du tableau donne l'expression ou la valeur de la quantité de matière pour chaque espèce chimique du système chimique à l'instant considéré.

c) Définition de l'avancement x :

L'avancement x d'une réaction à une date t considérée, est le nombre de fois (en moles) que la réaction s'est déroulée (a avancée ou a marché) depuis l'état initial.

Remarques : - Autrement dit (autre définition), x correspond à une quantité de matière donc à un nombre de mole perdu par les réactifs et formé par les produits au cours du temps en tenant compte de la proportionnalité (a,b,c,d).

- On peut parfois utiliser l'avancement volumique, noté y , dans le cas où le volume du mélange réactionnel V reste constant entre l'état initial et l'état final (tous les constituants sont dans une même phase liquide).

L'avancement volumique y est donné par la relation : $y = \frac{x}{V}$ (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), avec V est le volume de milieu réactionnel.

d) Définition de l'avancement final x_f :

L'avancement final x_f d'une transformation chimique est la valeur de son avancement x lorsque la composition de système ne change plus.

Remarques : - Autrement dit (autre définition), l'avancement final x_f est la valeur de l'avancement x à l'état final.

- Le plus souvent x_f est déterminé expérimentalement, on peut le tirer à partir des mesures d'une grandeur expérimentale (par exemple par mesure du pH, ou à partir d'une courbe...), soit on le calcule à l'aide de la constante d'équilibre K de la réaction (Le cours sur la constante d'équilibre K se fait au cours de mois d'octobre ou novembre).

e) Définition de l'avancement maximal x_{max} :

L'avancement maximal x_{max} d'une transformation chimique est la valeur de son avancement final x_f si le système chimique ou elle se déroule évolue jusqu'à la disparition du réactif limitant.

Remarques : - Autrement dit, x_{max} est la valeur de x lorsque le réactif limitant est totalement consommé.

- Question : Comparer les valeurs de x_f et x_{max} ?

L'avancement final ne peut qu'être inférieur ou égal à l'avancement maximal :

$$0 \leq x_f \leq x_{max}$$

- Question : Quelle est la différence entre x_f et x_{max} ?

On se rappelle que, pour décrire l'état d'avancement de la réaction, on définit une grandeur x qui est nulle initialement (à $t = 0$) et qui croît durant la réaction.

Ainsi, dans le cas où la réaction est totale, cette grandeur x atteint finalement une valeur maximale, notée x_{max} :

d'où : **Pour une réaction chimique totale on a : $x_f = x_{max}$.**

Dans le cas où la réaction est limitée (donc elle n'est pas totale), celle-ci s'arrête **avant** que x n'atteigne cette valeur x_{max} , on note alors la valeur de l'avancement x_f :

d'où : **Pour une réaction chimique limitée on a : $x_f < x_{max}$.**

D'autre part : x_{max} se calcule (valeur théorique), en cherchant le réactif limitant ; pour x_f (valeur réelle), on le déduit à partir d'une grandeur expérimentale.

- De même l'avancement volumique final est $y_f = \frac{x_f}{V}$ et l'avancement volumique maximal est $y_{max} = \frac{x_{max}}{V}$.

- Relation entre le réactif limitant et l'avancement maximal x_{max} :

Le principe est le suivant : Le réactif limitant est celui qui fixe la valeur de x_{max} :

Le réactif limitant \iff la valeur de x_{max} .

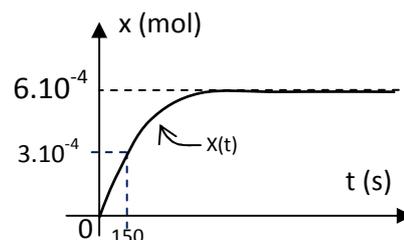
Donc si on dispose de la valeur de x_{max} , on peut déduire le réactif limitant ; et si on connaît le réactif limitant, on peut déduire la valeur de x_{max} .

Activité : On considère la réaction de tableau suivante :

L'équation		$S_2O_8^{2-}$	+	$2 I^-$	\longrightarrow	I_2	+	$2 SO_4^{2-}$
Etat de système	Avancement	Quantités de matières (en mol)						
Etat initial ($t = 0$)		$6 \cdot 10^{-4}$		$2 \cdot 10^{-3}$		0		0
	x							
Etat final t_f								

Une étude expérimentale appropriée, a permis de représenter ci-contre la courbe d'évolution de l'avancement $x = f(t)$ correspondant à cette réaction dans les conditions initiales citées ci-dessous ;

- 1) Compléter le tableau descriptif précédent.
- 2) a) Préciser parmi x_f et x_{max} , laquelle peut-on déterminer à partir de la courbe ?
b) Déterminer l'avancement final x_f .
c) Déterminer la composition molaire finale de système.
d) Déduire le réactif limitant puis la valeur de l'avancement maximal x_{max} .



- 3) a) Déduire si la réaction est totale ou limitée ?
 b) Déterminer le taux d'avancement final de la réaction, qu'on notera τ_f .
 4) Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction, qu'on notera $t_{\frac{1}{2}}$.

.....

g) Définition de taux d'avancement final τ_f :

Le taux d'avancement final, noté τ_f , d'une réaction chimique est le quotient de l'avancement final x_f par l'avancement maximal x_{max} : $\tau_f = \frac{\text{avancement final}}{\text{avancement maximal}} \iff \tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$.

Remarques : - Le taux d'avancement final τ_f , d'une réaction est une grandeur sans dimension (sans unité), et $0 \leq \tau_f \leq 1$.

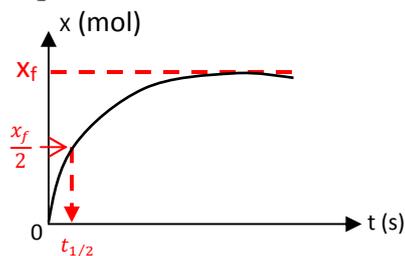
- **Pour une réaction limitée : τ_f est nettement inférieur à l'unité: $\tau_f < 1$.**
- **Pour une réaction totale: $\tau_f = 1$.** (modèle théorique.)
- **Si $\tau_f \approx 1$: la valeur de τ_f est voisine de 1 est pratiquement totale.**
- Le taux d'avancement final τ_f s'exprime aussi en pourcentage (par exemple $\tau_f = 0,21 = 21\%$).
- On peut écrire aussi $\tau_f = \frac{y_f}{y_{max}}$ (en phase liquide).
- On parle parfois de taux d'avancement a une date t : $\tau = \frac{x}{x_{max}}$.

h) Définition de temps de demi-réaction $t_{\frac{1}{2}}$:

Le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, est la durée au bout de laquelle l'avancement x de la réaction atteint la moitié de sa valeur finale.

Remarques : - Autrement dit: $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$.

- Graphiquement $t_{1/2}$, est l'abscisse de $\frac{x_f}{2}$ dans la courbe de $x = f(t)$ (voir courbe ci-contre).



- Lecture : « Intérêt de temps de demi-réaction »

« Le temps de demi-réaction fournit une échelle des temps caractéristique du système étudié. L'expérience montre qu'un système cesse pratiquement d'évoluer au bout d'une durée de l'ordre de quelques $t_{1/2}$ (4 à 7 suivant la précision recherchée). Le temps de demi-réaction permet d'évaluer la durée nécessaire à l'achèvement de la transformation chimique étudiée...Il va aussi nous permettre de **choisir la méthode à utiliser pour le suivi** d'une certaine transformation : **Si $t_{1/2}$ est trop faible** (vitesse grande) il est **impossible d'utiliser une technique de titrage (dosage)** car l'exécution de cette technique nécessite une certaine durée (d'autres part, les appareils de mesure (pH-mètre, conductimètre, spectrophotomètre) possèdent un certain temps de réponse, le résultat de la mesure n'est pas instantané. Il ne faut donc pas que les transformations soient trop rapides). On dit qu'une méthode de mesure est adaptée pour suivre une transformation si la durée de la mesure est au moins dix fois inférieure au temps de demi-réaction de la transformation. »

III - Calcul de x_{max} - Réactif limitant :

1) Rappel: Trouver le réactif limitant sans faire un tableau :

On considère une équation chimique de type :



Les nombres entiers : **a** , **b** , **c** et **d** sont appelés les coefficients stœchiométriques.

A et B sont les réactifs ; C et D sont les produits de la réaction.

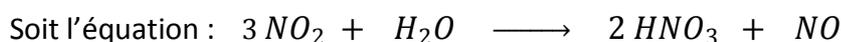
Posons : $n_i(A)$: la quantité de matière de réactif (A) initialement introduite,

et $n_i(B)$: la quantité de matière de réactif (B) initialement introduite ;

✓ **Si** $\frac{n_i(A)}{a} = \frac{n_i(B)}{b} \Leftrightarrow$ **Les réactifs sont en proportions stœchiométriques.**

✓ **si** $\frac{n_i(A)}{a} < \frac{n_i(B)}{b} \Leftrightarrow$ **Le réactif A est le réactif limitant .**

Exemple : Calcul de x_{max} connaissant le réactif limitant



On réalise un mélange initial de 0,9 mol de NO_2 et de 0,3 mol de H_2O .

1) Ce mélange est-il en proportions stœchiométriques? Justifier.

Si non préciser le réactif limitant ?

2) Sachant que la réaction est totale, déduire la valeur de x_f puis celle de x_{max} .

3) Proposer une autre méthode pour calculer x_{max} sans utiliser la 2^{ème} question.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2) Le réactif limitant est-il entièrement consommé ?

Lors d'une transformation chimique, une partie des réactifs disparaissent.

- Cas d'une réaction totale :

Lorsque la quantité d'un des réactifs vient à être nulle, on dit que ce réactif est limitant \Leftrightarrow La réaction est totale. La transformation cesse par disparition d'un des réactifs. Les autres réactifs encore présents sont dits en excès.

Pour une transformation chimique totale, le réactif limitant disparaît toujours entièrement à l'état final. Le réactif limitant est le réactif qui détermine la quantité maximale du ou des produits obtenus. C'est donc lui qui limite la formation des produits (il limite l'évolution de système).

Lorsque le réactif limitant est épuisé (a été utilisé complètement) la réaction s'arrête.

- Cas d'une réaction limitée :

Pour une réaction limitée (donc non totale), le réactif limitant n'est que théorique car ce n'est pas lui qui limite la réaction puisqu'il n'est pas entièrement consommée à la fin de la réaction (il y a équilibre chimique).

Pour une transformation chimique limitée, le réactif limitant (et les autres réactifs aussi) ne disparaît pas entièrement à l'état final (les réactifs et les produits coexistent à l'état final).

3) Calcul de x_{max} a partir de tableau d'avancement :

ACTIVITÉ : On a initialement 0,2 mol d'éthanol et 0,3 mol de dioxygène.

a) Compléter le tableau d'avancement suivant:

L'équation		$C_2H_6O + 3 O_2 \longrightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$			
Etat de système	Avancement	Quantités de matières (en mol)			
Etat initial (t = 0)					
Etat intermédiaire t					
Etat final t_f					

b) En procédant à une discussion, déduire la valeur de l'avancement maximal x_{max} ? (répondre par 2 méthodes.)

c) Déduire quel est le réactif qui va arrêter la réaction, c'est à dire: quel est le réactif limitant ?

d) sachant que la réaction est totale, déterminer la composition molaire de système à l'état final.

CORRIGÉ DE L'ACTIVITÉ :

b) 1^{ère} méthode pour la recherche de x_{max} :

(Le principe est le suivant: Le réactif limitant est celui qui fixe la valeur de x_{max} ;

pour cela on doit rechercher la valeur de x_{max} :

Soit c'est C_2H_6O le réactif limitant, soit c'est le O_2 le réactif limitant.

Donc soit $0,2 - x_{max} = 0$ soit $0,3 - 3 x_{max} = 0$ il vient

soit $x_{max} = 0,2 \text{ mol}$ soit $x_{max} = \frac{0,3}{3} = 0,1 \text{ mol} .$

On prendra la plus petite valeur, donc $x_{max} = 0,1 \text{ mol} .$

(Remarque : Pourquoi la plus petite valeur ?)

c) Donc **le réactif limitant est celui qui a donné cette valeur** : ici c'est le $O_2 \leftrightarrow$

O_2 est le réactif limitant.

b) 2^{ème} méthode pour la recherche de x_{max} :

Principe : une quantité de matière est positive :

alors $n_{C_2H_6O}(t) \geq 0$ **et** $n_{O_2}(t) \geq 0$

donc $0,2 - x \geq 0$ **et** $0,3 - 3x \geq 0$ il vient

$x \leq 0,2$ **et** $x \leq 0,1 .$

Donc la solution (l'intersection car **et**): $x \leq 0,1 .$

x_{max} est la plus grande valeur que peut prendre x donc on prendra $x_{max} = 0,1 \text{ mol} .$

c) Et par suite c'est le O_2 qui est le réactif limitant.

d) La réaction est totale donc : $x_f = \dots\dots\dots$

En remplaçant x_f par sa valeur dans la dernière ligne de tableau d'avancement : a la fin de la transformation, il n'y plus de O_2 , il reste 0,1 mol d'éthanol.

Il s'est formé 0,2 mol de CO_2 et 0,3 mol de H_2O .

Composition molaire finale de système : {

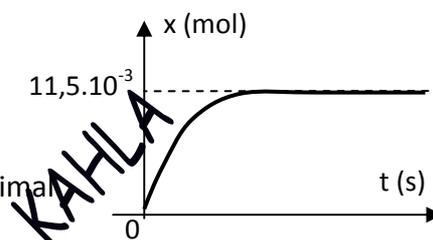
Exercice n°1 : On considère la réaction d'estérification suivante :

Equation	CH_3COOH	+	CH_3CH_2OH	$\xrightleftharpoons[-1]{+1}$	$CH_3COOCH_2CH_3$	+	H_2O
$t = 0$	$17,3 \cdot 10^{-3}$ mol		$17,3 \cdot 10^{-3}$ mol		0		0
t_f							

On donne ci-contre la courbe d'évolution de l'avancement

$x = f(t)$ correspondant a cette réaction ;

- 1) Compléter le tableau précédent.
- 2) Que peut-on dire de mélange initial ?
- 3) Déterminer : l'avancement final x_f , l'avancement maximal x_{max} , et le taux d'avancement final τ_f . Conclure.
- 4) Déterminer la composition molaire finale de système. Peut-on affirmer que les réactifs et les produits coexistent ?



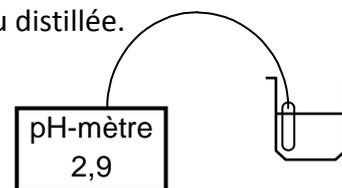
Exercice n°2 :

On verse 0,01 mol d'acide éthanóique pur CH_3CO_2H dans de l'eau distillée.

Le volume de la solution obtenue est $V = 100$ mL.

Le pH de la solution finalement obtenue est $pH_f = 2,9$.

1/ Compléter le tableau suivant :



L'équation		$CH_3CO_2H + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3CO_2^-$			
Etat de système	Avancement	Quantités de matières (en mol)			
Etat initial ($t = 0$)	0	0,01	excès	0	0
Etat final t_f	x_f		excès		

2/ Déterminer la molarité $[H_3O^+]_f$ en ions hydronium dans la solution.

3/a) Déterminer la valeur de l'avancement final x_f ainsi que celle de l'avancement maximal x_{max} .

b) Déduire si la réaction est totale ou non ? Justifier.