

# NOTION D'AVANCEMENT D'UNE RÉACTION CHIMIQUE

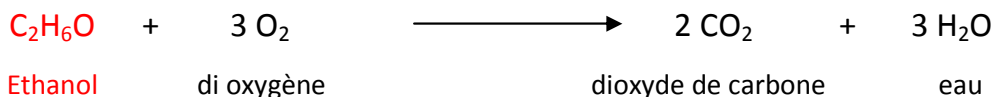
## TABLEAU D'AVANCEMENT

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  $\text{O}_2$ , au niveau des molécules cela signifie :

- 1 molécule d'éthanol  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  réagit avec ..... molécules de dioxygène pour former ..... molécules de  $\text{CO}_2$  et ..... molécules d'eau.
- 50 molécule d'éthanol  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  réagit avec ..... molécules de dioxygène pour former ..... molécules de  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  et ..... moles d'eau. (**Rappel** : 1 mole =  $6,023 \cdot 10^{23}$ .)

#### b) Si au début d'une expérience :

- **A l'état initial** (à  $t = 0$ ), on a placé un certain nombre de mole  $n_1$  d'éthanol et  $n_2$  de dioxygène; il n'y a pas encore de  $\text{CO}_2$  ni d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  donc leur quantité de matière est **nulle**.

L'équation					
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 3 \text{ O}_2 \longrightarrow 2 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$					
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  $\text{O}_2$  va en perdre 3 fois plus ( car coefficient 3) donc le  $\text{O}_2$  va perdre  $3x$  moles ; Il va se former  $2x$  moles ( car coefficient 2) de  $\text{CO}_2$  et  $3x$  moles de  $\text{H}_2\text{O}$  ( 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					
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 3 \text{ O}_2 \longrightarrow 2 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$					
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  $\text{O}_2$  va en perdre 3 fois plus donc le  $\text{O}_2$  va perdre  $3x_f$  moles. Il va se former  $2x_f$  moles de  $\text{CO}_2$  et  $3x_f$  moles de  $\text{H}_2\text{O}$  :

**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
<b>Etat final <math>t_f</math></b>	<b><math>x_f</math></b>	<b><math>n_1 - x_f</math></b>	<b><math>n_2 - 3x_f</math></b>	<b><math>2x_f</math></b>	<b><math>3x_f</math></b>

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  $\Leftrightarrow$  la valeur de  $x_{max}$  .

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

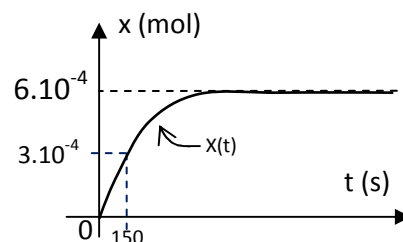
et si on connaît le réactif limitant, on peut déduire la valeur de  $x_{max}$ .

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

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

**g) Définition de taux d'avancement final  $\tau_f$  :**

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

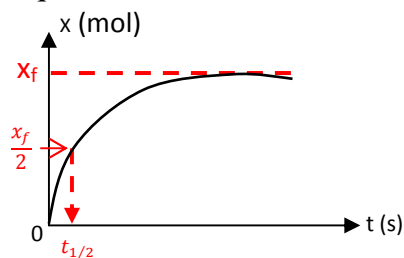
- **Pour une réaction limitée :  $\tau_f$  est nettement inférieur à l'unité:  $\tau_f < 1$  .**
- **Pour une réaction totale:  $\tau_f = 1$ .** (modèle théorique.)
- **Si  $\tau_f \approx 1$  : la valeur de  $\tau_f$  est voisine de 1 est pratiquement totale.**
- Le taux d'avancement final  $\tau_f$  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).



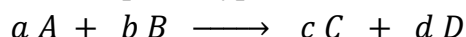
**- Lecture : « Intérêt de temps de demi-réaction »**

« 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.

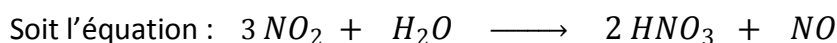
Posons :  $n_i(A)$  : la quantité de matière de réactif (A) initialement introduite,

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<sup>ème</sup> 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 <sub>f</sub>					

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<sup>ère</sup> 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<sup>ème</sup> 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**  $0,3 - 3 x \geq 0$  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 : {  
 .....  
 .....  
 .....

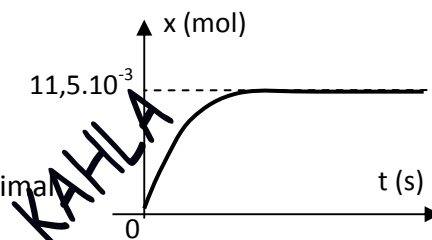
**Exercice n°1 :** On considère la réaction d'estérification suivante :

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  $\tau_f$ . Conclure.
- 4) Déterminer la composition molaire finale de système. Peut-on affirmer que les réactifs et les produits coexistent ?



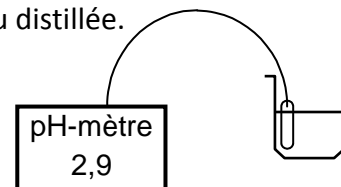
**Exercice n°2 :**

On verse 0,01 mol d'acide éthanoïque 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.