

Suivi d'une transformation chimique-Tableau d'avancement

Objectifs :

- Utilisation d'un nouvel outil, le tableau d'avancement, pour suivre l'évolution d'une transformation chimique.
- détermination expérimentale de l'avancement de la réaction - préciser la notion de réactif limitant.

Situation déclenchante:

La transformation des phosphates sous l'effet de l'acide sulfurique donne l'acide phosphorique qu'on utilise dans la fertilisation, les produits pharmaceutiques et les détergents En outre on peut extraire l'uranium à partir de l'acide phosphorique pour l'utiliser dans les stations d'énergie électronucléaire.

Que est ce qu'une transformation chimique ? Comment le modélise ? Et comment faire le suivi de son évolution ?

Bilan

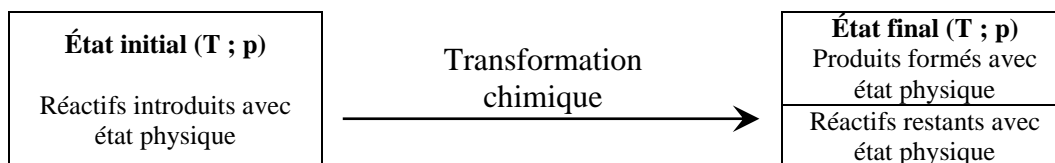
Le tableau d'avancement est un outil très pratique pour étudier les transformations chimiques et effectuer des bilans de matière. Il peut être utilisé pour étudier une réaction totale.

I- Évolution d'un système au cours d'une transformation chimique

1- Système, transformation, réaction et équation chimique

Un système chimique est décrit par les différentes espèces chimiques qui le composent, leurs quantités de matière, leurs états physiques et les conditions de température et de pression. La composition d'un système chimique évolue au cours du temps

Le passage d'un système chimique d'un état initial à un état final est appelé transformation chimique. Au cours d'une transformation chimique, les espèces chimiques initialement présentes (les réactifs) disparaissent en totalité ou partiellement, il se forme de nouvelles espèces chimiques (les produits). A l'échelle macroscopique cette transformation est modélisée par une réaction chimique. La réaction chimique est traduite par une équation chimique. On peut schématiser une transformation chimique par :



2- Équation d'une réaction chimique

L'équation chimique est l'écriture symbolique de cette réaction (elle doit traduire la conservation des éléments chimiques et de la charge électrique).

Les espèces chimiques sont représentées par leurs formules en précisant leur état (s pour solide, l pour liquide et g pour gazeux). Pour les espèces dissoutes, elles sont en solution aqueuse cela est noté aq.

L'équation chimique doit être équilibrée afin de vérifier la conservation des éléments chimiques et la conservation de la charge totale.

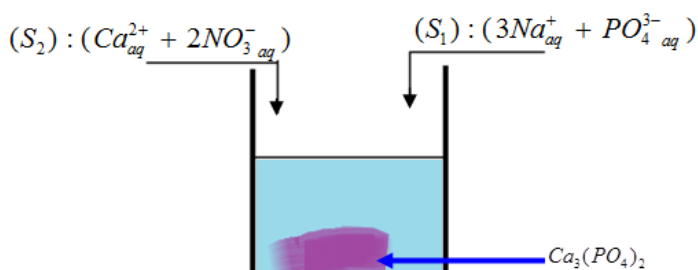
Lorsque des ions n'interviennent pas dans la réaction (les ions spectateurs), ils ne sont pas indiqués dans l'équation chimique, mais il ne faut pas oublier leur présence dans le milieu réactionnel.

II- Avancement d'une réaction chimique-tableau descriptif et bilan de matière

1- Avancement d'une réaction chimique : Activité expérimentale

On verse dans un verre un volume $V_1 = 20\text{ml}$ d'une solution S_1 de nitrate de calcium ($\text{Ca}_{aq}^{2+} + 2\text{NO}_3^-_{aq}$) de concentration $C_1 = 0.2\text{ mol/l}$

On y'ajoute un volume $V_2 = 15\text{ml}$ d'une solution S_2 de phosphate de sodium ($3\text{Na}_{aq}^+ + \text{PO}_4^{3-}_{aq}$) de concentration $C_2 = 0.2\text{ mol/l}$.



On observe un précipité blanc de phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

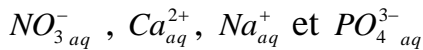
On conclut que le système formé de S_1 et S_2 a évolué, il a subi une transformation chimique.

Exploitation

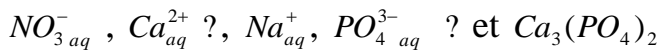
- faire le bilan des espèces chimiques existantes dans le système après et avant l'apparition du précipité.
- Déterminer les espèces actifs et passifs.
- Calculer la quantité de matière des réactifs au état initial.
- Ecrire l'équation de la réaction. Est-ce que le mélange est stœchiométrique ?
- Comment confirmé que les ions actifs sont encore dans la solution ou non ?

Réponse

- i) Les espèces chimiques existants dans le système après l'apparition du précipité :




Les espèces chimiques existantes dans le système avant l'apparition du précipité :




- ii) Les espèces actifs : Ca^{2+}_{aq} et $PO_4^{3-}_{aq}$

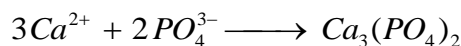
Les espèces passifs : $NO_3^-_{aq}$ et Na^+_{aq}

- iii) Calcule de la quantité de matière des réactifs au état initial.

 Quantité de matière initiale des ions de calcium : $n_i(Ca^{2+}) = C_1.V_1 = 4.10^{-3} \text{ mol} = 4 \text{ mmol}$


 Quantité de matière initiale des ions de phosphate : $n_i(PO_4^{3-}) = C_2.V_2 = 3.10^{-3} \text{ mol} = 3 \text{ mmol}$


- iv) L'équation de la réaction




Le mélange est non stœchiométrique.

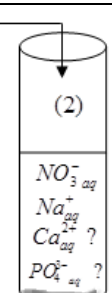
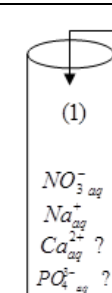
- v) Pour confirmer que les ions actifs sont encore dans la solution ou non.

 pour détecter les ions du phosphate, on ajoute quelques goutte de la solution de nitrate d'argent ;

 pour détecter les ions du calcium, on ajoute quelques goutte de la solution de carbonate de sodium ;

Manipulation

 On filtre le mélange et on verse le filtrat dans deux tubes à essai T₁ et T₂ ;

$(2Na^+_{aq} + CO_3^{2-}_{aq})$  (2)	$(Ag^+_{aq} + NO_3^-_{aq})$  (1)
Ajout de $CO_3^{2-}_{aq}$ au T ₁	Ajout de Ag^+_{aq} au T ₂
Apparition d'un précipité blanc qui caractérise les carbonates de calcium	On n'observe pas l'apparition d'un précipité jaune qui caractérise les phosphates d'argent
Le filtrat contient des ions Ca^{2+}_{aq}	Le filtrat ne contient pas des ions $PO_4^{3-}_{aq}$

Conclusion : on conclut que les ions de phosphate ($PO_4^{3-}_{aq}$) est disparait. On dit qu'il à faire stopper la réaction.

2- Bilan de matière

Qu'est-ce qu'un bilan de matière

Faire un bilan de matière consiste à déterminer les quantités de matière de toutes les espèces chimiques présentent dans l'état initial et dans l'état final d'un système chimique.

Ce bilan de l'état final permet de calculer les masses, les volumes, les concentrations des espèces dissoutes et la pression (pour les gaz seulement).

Méthode :

- Commencer par faire le bilan des espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel à l'état initial.
- Identifier les réactifs, les ions spectateurs et rechercher l'équation associée à la réaction.
- Calculer les quantités de matière directement accessibles à partir des données du problème.
- Regrouper vos résultats dans un tableau.

v) Déterminer l'avancement maximal et l'état final du système.

3- Avancement d'une réaction chimique

L'avancement d'une réaction chimique est une variable, notée x , qui permet de déterminer les quantités de matière de réactifs transformés et de produits formés. L'avancement x est une quantité de matière qui s'exprime donc en mol.

A l'état initial, l'avancement est nul et à l'état final l'avancement est maximal (noté x_{\max}). Au cours de la transformation $0 < x < x_{\max}$.

4- tableau descriptif

Le tableau descriptif de l'évolution de la transformation est donné pour une réaction entre des espèces A et B donnant C et D (a, b, c et d représentent les coefficients stœchiométriques). Toutes les valeurs sont données en mol, puisqu'il s'agit de quantités de matière.

Equation de réaction		$a A + b B \longrightarrow c C + d D$			
L'état	L'avancement	Quantités de matières en mole (mol)			
Etat initial	0	n_A^0	n_B^0	0	0
Etat intermédiaire	x	$n_A^0 - a x$	$n_B^0 - b x$	$c x$	$d x$
Etat final	x_{\max}	$n_A^0 - a x_{\max}$	$n_B^0 - b x_{\max}$	$c x_{\max}$	$d x_{\max}$

5- L'avancement maximal et le réactif limitant

L'état final d'un système chimique en évolution est atteint lorsque les quantités de matières des réactifs n'évoluent plus. L'avancement vaut alors x_{\max} .

L'avancement maximal est la plus petite valeur de l'avancement pour laquelle la quantité de matière d'un des réactifs est nulle. Ce réactif qui a été entièrement consommé lors de la transformation chimique est appelé **réactif limitant**.

Remarques:

- Si nous avons pris la plus grande valeur, cela nous aurait amené à une quantité négative ;
- Le réactif qui n'est pas limitant est dit en excès ;
- Il peut arriver que les deux réactifs soient limitants. On est alors dans les proportions stœchiométriques et il ne reste aucun réactif à l'état final.

6- Représentation graphique de l'évolution des quantités de matière

Considérons la réaction d'équation chimique ci-dessus: $a A + b B \longrightarrow c C + d D$

a) Cas de la présence d'un réactif limitant

Supposons que B est le réactif limitant :

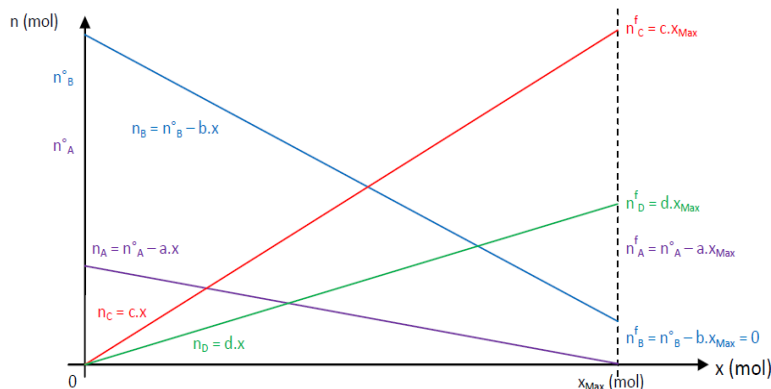
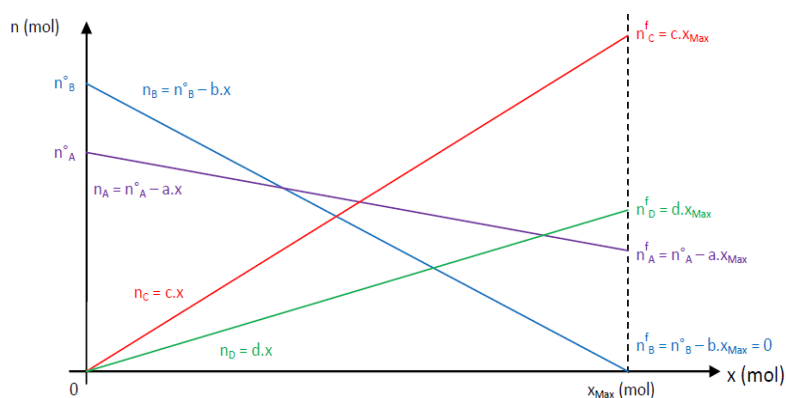
Remarque : $n_B = n_B^0 - b x$, $n_A = n_A^0 - a x$,

$n_C = c x$ et $n_D = d x$ correspondent aux équations (de la forme $y = a.x + b$) des quatre droites tracées.

Supposons que A est le réactif limitant :

Remarque 1 : Les deux droites d'équation $n_B = n_B^0 - b x$ et $n_A = n_A^0 - a x$ possèdent le même coefficient directeur, respectivement $-b$ et $-a$, (donc la même pente négative) que dans le paragraphe précédent.

Remarque 2 : Les deux droites d'équation $n_C = c.x$ et $n_D = d.x$ possèdent la même équation que dans le paragraphe précédent.



b) Cas où A et B sont des réactifs en proportions stœchiométriques :

Les deux réactifs A et B ont été mis en proportions stœchiométriques lorsqu'ils ne sont plus présents à l'état final.

On écrit donc
$$n_A^i - a x_{max} = 0 \Leftrightarrow x_{max} = \frac{n_A^i}{a}$$

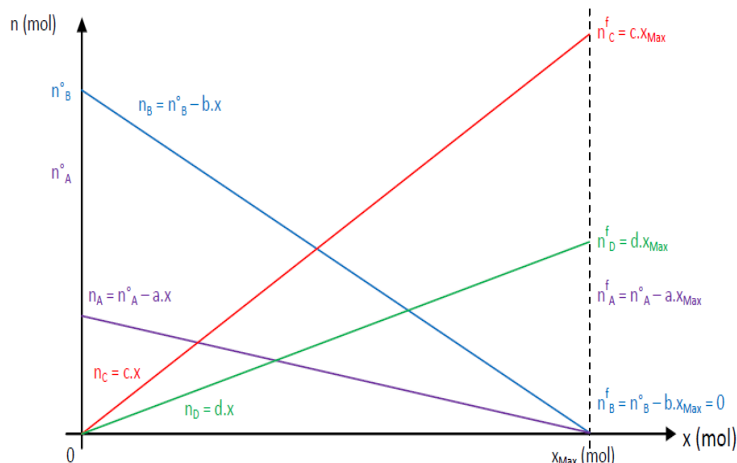
$$n_B^i - b x_{max} = 0 \Leftrightarrow x_{max} = \frac{n_B^i}{b}$$

Donc $x_{max} = \frac{n_A^i}{a} = \frac{n_B^i}{b}$: Les quantités de matière n_B et n_A s'annulent pour la même valeur d'avancement final x_{max} .

les réactifs A et B sont dans les proportions

stœchiométriques lorsque $\frac{n_A^i}{a} = \frac{n_B^i}{b}$.

On a également $\frac{n_A^i}{a} = \frac{n_B^i}{b} = \frac{n_C^i}{c} = \frac{n_D^i}{d}$



Conclusion : Un mélange est dit stœchiométrique si les quantités de matière initiales des réactifs qui le constituent sont en proportions avec les nombres stœchiométriques de ces réactifs dans l'équation de la réaction.

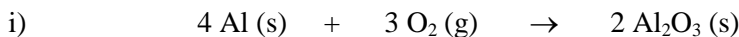
Exemple d'application

On introduit 810 mg d'aluminium dans un flacon contenant 540 mL de dioxygène, il se forme de l'alumine Al_2O_3 lors de la combustion.

- i) Ecrire l'équation bilan de la réaction et l'équilibrer.
- ii) Dresser la tableau d'avancement.
- iii) Y a t'il un réactif limitant ? Justifier.
- iv) Déterminer la masse d'alumine formée ?

Données : $M(Al) = 27,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(O) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $V_m = 24,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$

CORRECTION



ii) Quantités de matière des réactifs :

$n_{(Al)} = m(Al) / M(Al) = 810 \cdot 10^{-3} / 27,0 = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
 $n_{(O_2)} = V(O_2) / V_m = 540 \cdot 10^{-3} / 24 = 2,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Tableau d'avancement en mol :

Equation de réaction		$4 Al (s) + 3 O_2 (g) \rightarrow 2 Al_2O_3 (s)$		
L'état	L'avancement	Quantités de matières en mole (mol)		
Etat initial	0	$3,00 \cdot 10^{-2}$	$2,25 \cdot 10^{-2}$	0
Etat intermédiaire	x	$3,00 \cdot 10^{-2} - 4x$	$2,25 \cdot 10^{-2} - 3x$	2x
Etat final	x_{max}	$3,00 \cdot 10^{-2} - 4x_{max}$	$2,25 \cdot 10^{-2} - 3x_{max}$	$2x_{max}$

- iii) Al est totalement consommé quand : $3,00 \cdot 10^{-2} - 4x = 0$ donc quand $x = 7,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 H^+ est totalement consommé quand : $2,25 \cdot 10^{-2} - 3x = 0$ donc quand $x = 7,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Les 2 réactifs sont consommés totalement en même temps : il n'y a pas de réactif limitant.
La réaction s'arrête lorsque l'avancement est : $x_{max} = 7,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

- iv) Masse d'alumine formée :
 $m(Al_2O_3) = n(Al_2O_3) \times M(Al_2O_3) = 1,50 \cdot 10^{-3} \times (2 \times 27,0 + 3 \times 16,0) = 1,53 \text{ g} = 153 \text{ mg}$

b) résumé :

B réactif limitant A en excès	A réactif limitant B en excès	Disparition des réactifs dans la phase finale
$x_{max} = \frac{n_B^i}{b} < \frac{n_A^i}{a}$	$x_{max} = \frac{n_A^i}{a} < \frac{n_B^i}{b}$	$x_{max} = \frac{n_A^i}{a} = \frac{n_B^i}{b}$: Le mélange est stœchiométrique

7- Détermination de la pression d'un gaz

i) Réaction réalisée à V ou P constant

Le sodium métallique Na réagit violemment avec l'eau : la réaction produit du dihydrogène, des ions Na^+ et des ions HO^- .

A- Etude théorique

On mesure $V = 50,0\text{ mL}$ d'eau et $m = 0,23\text{ g}$ de sodium métallique.

Données : $\rho_{\text{eau}} = 1,00\text{ g.cm}^{-3}$ $M(\text{Na}) = 23,0\text{ g.mol}^{-1}$ $M(\text{H}) = 1,0\text{ g.mol}^{-1}$ $M(\text{O}) = 16,0\text{ g.mol}^{-1}$

- Déterminer les quantités de matière initiales des réactifs.
- Ecrire l'équation chimique de la réaction.
- Dresser le tableau d'avancement de la réaction et déterminer le réactif limitant.
- Quelle sera la quantité de matière de dihydrogène produite par la réaction ?

CORRECTION

- Quantités de matière initiales des réactifs.

$$n(\text{Na}) = m(\text{Na}) / M(\text{Na}) = 0,23 / 23,0 = 1,0 \cdot 10^{-2}\text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) / M(\text{H}_2\text{O}) = \rho_{\text{eau}} \cdot V / M(\text{H}_2\text{O}) = 1,00 \times 50,0 / 18,0 = 2,78\text{ mol}$$

- Equation chimique de la réaction. $2\text{ Na(s)} + 2\text{ H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2\text{ Na}^+(\text{aq}) + 2\text{ HO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$

- Tableau d'avancement de la réaction

Tableau en mol :

Equation de la réaction		$2\text{ Na(s)} + 2\text{ H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2\text{ Na}^+(\text{aq}) + 2\text{ HO}^-(\text{aq}) + 1\text{ H}_2(\text{g})$				
Etat du système	Avancement	Quantités de matières en mole (mol)				
Etat initial	0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,78	0	0	0
Etat intermédiaire	x	$1,0 \cdot 10^{-2} - 2x$	$2,78 - 2x$	$2x$	$2x$	$1x$
Etat final	x_{max}	$1,0 \cdot 10^{-2} - 2x_{\text{max}}$	$2,78 - 2x_{\text{max}}$	$2x_{\text{max}}$	$2x_{\text{max}}$	$1x_{\text{max}}$

Réactif limitant

Na totalement consommé quand : $1,0 \cdot 10^{-2} - 2x$ donc quand $x = 5,0 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$

H_2O totalement consommé quand : $2,78 - 2x$ donc quand $x = 1,39\text{ mol}$

Le réactif limitant est le sodium ; $x_{\text{max}} = 5,0 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$.

- Quelle sera la quantité de matière de dihydrogène produite par la réaction ?

La quantité de matière de dihydrogène produite est $5,0 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$.

B- Réaction réalisée à volume constant

On réalise l'expérience dans un flacon de 300 mL (ce flacon contient 50 mL d'eau).

- Déterminer la quantité de matière d'air initialement présente dans le flacon en tenant compte du volume occupé par l'eau sachant que la pression de l'air est $P_0 = 1,00 \cdot 10^5\text{ Pa}$ et la température $\theta = 20^\circ\text{C}$.
- En déduire la quantité de matière totale n_{tot} de gaz (air + dihydrogène) présente dans le flacon après l'expérience.
- Calculer la valeur de la pression P du mélange gazeux dans le flacon en fin d'expérience. On admet pour cela, que le volume de la solution et la température n'ont pas varié pendant l'expérience.

Donnée : $R = 8,31\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

CORRECTION

- Quantité de matière d'air initialement présente dans le flacon

Le volume disponible pour le gaz est : $V_{\text{gaz}} = 300 - 50,0 = 250\text{ mL}$

On applique l'équation d'état du gaz parfait : $P_0 \cdot V_{\text{gaz}} = n_0 RT$, or $n_0 = n_{\text{air}}$ donc on a :

$$n_{\text{air}} = p_0 V_{\text{gaz}} / RT$$

$$= (1,00 \cdot 10^5 \times 250 \cdot 10^{-6}) / (8,314 \times (273 + 20)) = 10,3 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$$

- Quantité de matière totale n_{tot} de gaz (air + dihydrogène) présente dans le flacon après l'expérience.

En fin de réaction, la quantité de gaz est : $n_{\text{tot}} = 10,3 \cdot 10^{-3} + 5,0 \cdot 10^{-3} = 15,3 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$

- Pression P du mélange gazeux dans le flacon en fin d'expérience

La pression p du gaz en fin de réaction sera : $P = n_{\text{tot}} RT / V_{\text{gaz}}$

$$= [15,3 \cdot 10^{-3} \times 8,314 \times (273 + 20)] / 250 \cdot 10^{-6} = 1,49 \cdot 10^5\text{ Pa}$$

C- Réaction réalisée à pression constante

On réalise à nouveau la même réaction chimique, mais maintenant, le dihydrogène produit est recueilli sur une cuve à eau, dans une éprouvette graduée de 250 mL.

Déterminer le volume V_{gaz} du gaz formé (on considère que dans les conditions de l'expérience, $V_m = 24\text{ L.mol}^{-1}$).

CORRECTION

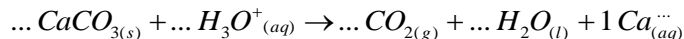
La réaction produit $5,0 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$ de dihydrogène.

Le volume V_{gaz} formé est : $V_{\text{gaz}} = n \times V_m = 5,0 \cdot 10^{-3} \times 24 = 0,12\text{ L}$

III- Application

Exercice 4 : Action d'un acide sur du calcaire

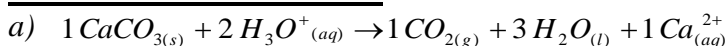
On réalise une attaque acide sur **3,2 g** de carbonate de calcium solide CaCO_3 avec $V = 200 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
La réaction a pour équation bilan :



- Recopier cette équation bilan en l'équilibrant et en n'oubliant pas de préciser la charge de l'ion calcium.
- Quel nom donne-t-on aux ions chlorure dans le cadre de cette réaction ?
- A l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer le réactif limitant.
- Suivant le cas, déterminer la masse de CaCO_3 restante ou la concentration finale des ions hydroxyde.
- Déterminer le volume de dioxyde de carbone qui se dégage sachant que la réaction se produit dans une salle où la température est de 25°C et la pression de 976 hPa . On donne $R = 8,314 \text{ S.I.}$
- Quelle est la concentration des ions chlorure après la réaction ? Justifier la réponse.

Données : $M_C = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{Ca} = 40,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_O = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

CORRECTION Exercice 4 : Action d'un acide sur du calcaire



b) Les ions chlorure ne participent pas à cette réaction. Ils sont donc appelés « ions spectateurs »

c) Il faut dans un premier temps déterminer la quantité de chaque réactif :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V = C \times V = 0,10 \times 0,200 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{CaCO}_3} = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{3,2}{100,1} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Tableau d'avancement :

Etat système	Avancement t	$1 \text{CaCO}_{3(s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} \rightarrow 1 \text{CO}_{2(g)} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 1 \text{Ca}^{2+}_{(aq)}$				
Initial	$x = 0$	0,032	0,020	0	excès	0
Intermédiaire	x	$0,032 - x$	$0,020 - 2x$	x	excès	x
Final	$x_{\text{max}} = 0,010$	$0,032 - x_{\text{max}} = 0,022$	$0,020 - 2x_{\text{max}} = 0$	$x_{\text{max}} = 0,010$	= excès	$x_{\text{max}} = 0,010$

Pour trouver l'avancement maximal x_{max} on résoud : $0,032 - x_{\text{max}} = 0$ et $0,020 - 2x_{\text{max}}$
 $x_{\text{max}} = 0,032 \text{ mol}$ $x_{\text{max}} = 0,010 \text{ mol}$

La valeur de x_{max} la plus faible est la bonne solution à insérer dans le tableau d'avancement.

Le réactif limitant est ainsi l'ion oxonium H_3O^+ car il est intégralement consommé à l'état final.

d) La masse de carbonate de calcium restante est : $m_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{FINAL}} \times M_{\text{CaCO}_3} = 0,022 \times 100,1 = 2,2 \text{ g}$

e) Le volume de gaz carbonique formé est de $0,25 \text{ L}$. Démonstration :

$$PV = nRT \Leftrightarrow V = \frac{nRT}{P} = \frac{x_{\text{max}} \times R \cdot T}{P} = \frac{0,010 \times 8,314 \times (273 + 25)}{97600} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

f) Les ions chlorure, étant spectateurs, n'ont pas disparu et ont gardé une quantité constante. Le volume de la solution étant celui de l'acide introduit, la concentration des ions chlorure est donc celle du début : $[\text{Cl}^-] = C$.