

Chimie 3 : Tableaux d'avancement

Certaines réactions sont rapides : aussitôt les réactifs mis en présence, les produits apparaissent, sans que l'on ne puisse suivre l'évolution de la réaction. La réaction de combustion du dihydrogène en présence d'une flamme (test de détonation) en est un exemple spectaculaire.

D'autres réactions au contraire sont lentes : on peut suivre leur évolution avec des instruments de mesure usuels. C'est le cas de la corrosion de la statue de la liberté, ou de la formation de l'arbre de Diane (étudiée en TP).

Mais comment caractériser l'avancement d'une réaction? Aussitôt que l'on s'intéresse au problème au suivi de l'état d'avancement d'une réaction, celui-ci semble nous échapper : la diversité des méthodes de suivi masque l'aspect universel du concept d'avancement. Faut-il recourir à un suivi d'absorbance, de pH, d'intensité? Ces quantités ne permettent pas une définition robuste de l'avancement car elles dépendent des espèces en jeu. Ce chapitre présente la notion d'avancement molaire d'une réaction : comme bien souvent en chimie, la bonne façon de penser passe par la quantité de matière!

Une fois ce concept mis en place, nous présentons les réactions totales et les réactions non totales. Les premières ne s'arrêtent qu'à l'épuisement d'une réaction, les secondes sont une équilibre entre produits et réactifs.



FIGURE 3.1: Arbre de Diane : Végétation d'argent obtenue par la lente oxydation d'un fil de cuivre par les ions argent (I)

1 Décrire l'avancement d'une réaction chimique

1.1 Avancement

En seconde, nous avons travaillé les équations de réaction, qui traduisent la réalité microscopique de la conversion entre différentes espèces chimiques. Une équation de réaction explicite qu'au cours d'une réaction chimique, les réactifs se combinent en produits en des proportions toujours identiques. Si l'on suit l'évolution des quantités de matière au cours du temps, on s'aperçoit que leurs taux d'apparition et de disparition sont toujours proportionnels, ainsi, il suffit d'une seule grandeur pour les caractériser toutes : l'avancement.

Définition 3.1: Avancement

Soit une réaction $aA + bB \longrightarrow cC + dD$. On peut définir une quantité notée x (parfois « xi » ξ), exprimée en moles, telle qu'à chaque instant de la réaction, les quantités de matière des espèces en jeu s'écrivent :

$$n(A) = n_0(A) - ax$$

$$n(B) = n_0(B) - bx$$

$$n(C) = n_0(C) + cx$$

$$n(D) = n_0(D) + dx$$

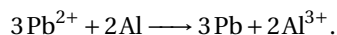
x est appelé avancement de la réaction.

REMARQUE : Tout l'intérêt de cette définition de x est qu'elle ne dépend pas de l'espèce choisie pour suivre l'évolution de la réaction.

REMARQUE : Lorsque $x \approx 0$ mol, la réaction est proche de l'état initial, elle s'en éloigne d'autant plus que x augmente.

EXEMPLE :

Considérons l'oxydation de l'aluminium par les ions plomb (II), d'équation



À l'instant initial $n_0(\text{Pb}^{2+}) = 1$ mol, $n_0(\text{Al}) = 4$ mol, les produits de la réaction sont absents à l'instant initial.

à chaque instant, on a

$$n(\text{Pb})(\text{mol}) = 3x$$

$$n(\text{Al}^{3+})(\text{mol}) = 2x$$

$$n(\text{Pb}^{2+})(\text{mol}) = 1 - 3x$$

$$n(\text{Al})(\text{mol}) = 4 - 2x$$

Plus visuellement, on peut représenter la quantité de matière des différentes espèces en fonction de l'avancement : les courbes obtenues sont des droites, car $n = mx + p$ est une équation de droite dans le plan (x, n) , voir figure 3.2.

1.2 Tableau d'avancement

Pour suivre une réaction chimique, on trace un tableau d'avancement. Ce tableau permet de voir d'un seul coup d'œil les quantités de matière des réactifs et des produits à différents instants : l'état initial, un état intermédiaire quelconque, l'état final.

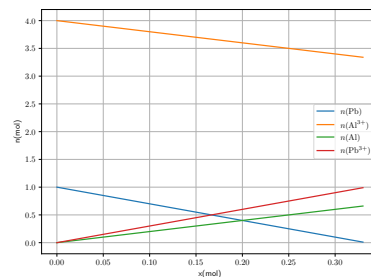


FIGURE 3.2: Quantités de matière des différentes espèces en solution. En effet $n = mx + p$ est une équation de droite dans le plan (x, n) .

Voici un exemple, utilisé pour suivre l'oxydation du plomb par les ions Al^{3+} :

État	$x(\text{mol})$	$3\text{Pb}^{2+} + 2\text{Al} \rightleftharpoons 3\text{Pb} + 2\text{Al}^{3+}$			
Initial	0	$n_0 = 1$	$n_1 = 4$	$n_3 = 0$	$n_4 = 0$
Intermédiaire	x	$n_0 - 3x$	$n_1 - 2x$	$n_3 + 3x$	$n_4 + 2x$
Final	x_f	$n_0 - 3x_f$	$n_1 - 2x_f$	$n_3 + 3x_f$	$n_4 + 2x_f$

2 Les transformations totales/non totales

2.1 Les transformations totales

Certaines transformations se poursuivent jusqu'à l'épuisement total de l'un des réactifs, l'avancement de la réaction se poursuit alors jusqu'à une valeur maximale théorique appelée avancement maximal. On parle de réaction totale.

Définition 3.2: Avancement maximal

L'avancement maximal, noté x_{max} , correspond à la plus petite valeur de l'avancement qui mène à l'épuisement de l'un des réactifs.

Définition 3.3: Réaction totale

Si $x_f = x_{max}$, la transformation est totale.

Méthode 3.1: Déterminer x_{max}

Pour déterminer x_{max} , il faut effectuer plusieurs hypothèses successives, et écarter celles qui mènent à des quantités de matière négatives, qui sont non physiques. Si une hypothèse mène à l'épuisement d'un réactif et pas des autres, on s'arrête : la valeur de x_{max} trouvée est la bonne.

EXEMPLE : Considérons l'oxydation de l'aluminium par les ions plomb (II), d'équation $3\text{Pb}^{2+} + 2\text{Al} \longrightarrow 3\text{Pb} + 2\text{Al}^{3+}$. À l'instant initial :

$$n_0(\text{Pb}^{2+}) = 1 \text{ mol}$$

$$n_0(\text{Al}) = 4 \text{ mol}$$

- HYPOTHÈSE 1 : Al est limitant, ce qui se traduit par un état final théorique où $n_f(\text{Al}) = 0 \text{ mol}$.

Cet exemple sera repris de façon récurrente par la suite.

Ainsi, dans l'état final supposé, on aurait :

$$n_f(\text{Al}) = 4 - 2x_{max} = 0 \implies x_{max} = 2\text{mol}$$

$$n_f(\text{Pb}^{2+}) = 1 - 3x_{max} = -5\text{mol}$$

$$n_f(\text{Pb}) = 3x_{max} = 6\text{mol}$$

$$n_f(\text{Al}^{3+}) = 2x_{max} = 4\text{mol}$$

Ce qui est absurde car $n_f(\text{Pb}^{2+}) < 0\text{mol}$: l'hypothèse est invalide.

- HYPOTHÈSE 2 : Pb^{2+} est limitant, ce qui se traduit par un état final théorique où $n_f(\text{Pb}) = 0\text{mol}$.

Ainsi, dans l'état final supposé, on aurait :

$$n_f(\text{Pb}^{2+}) = 1 - 3x_{max} = 0 \implies x_{max} = 0.33\text{mol}$$

$$n_f(\text{Al}) = 4 - 2x_{max} = 3.34\text{mol}$$

$$n_f(\text{Pb}) = 3x_{max} = 1\text{mol}$$

$$n_f(\text{Al}^{3+}) = 2x_{max} = 0.66\text{mol}$$

Cette hypothèse est valide.

On en conclut que $x_{max} = 0.33\text{mol}$.

Méthode 3.2: Déterminer x_{max} à l'aide du langage Python

Pour déterminer x_{max} , on peut utiliser un langage de programmation pour trouver la plus petite solution des équations

$$n_{A_1}(x_1) = 0$$

$$n_{A_2}(x_2) = 0$$

$$\dots n_{A_n}(x_n) = 0$$

où $n_{A_i}(x)$ désigne la quantité de matière du réactif A_i à lorsque l'avancement vaut x . Exemple de code :

À FAIRE!

2.2 Réactions non totales

Certaines réactions mettent en jeu un véritable équilibre dynamique entre réactifs et produits. En effet, au niveau microscopique, le milieu réactionnel est le siège de transformations perpétuelles dans les deux sens de réaction possibles. Lorsque que les taux de transformation se compensent, on atteint alors l'état final. Cette réalité microscopique est d'ailleurs suggérée par l'emploi de la double flèche \rightleftharpoons dans l'équation de réaction!

Pour ces réactions, l'avancement final x_f est différent de l'avancement maximal x_{max} , d'où la définition :

Définition 3.4: Réaction non totale

Si $x_f < x_{max}$, la transformation est non totale.

3 Optimiser les quantités de réactifs

3.1 Vers une chimie plus verte

La pratique de la chimie se veut de plus respectueuse de l'environnement. On parle de chimie « verte ».

Nous l'avons vu pourtant, si l'on ne prend pas garde aux proportions des réactifs mis en présence, il restera un excès à l'état final. Pour éviter cela, il faut introduire les réactifs dans des proportions bien particulières, dites stœchiométriques.

3.2 Mélange stœchiométrique

Définition 3.5: Mélange stœchiométrique

Lorsque $\frac{n_0(A)}{a} = \frac{n_0(B)}{b}$, on dit que le mélange est stœchiométrique, ou encore que les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques. Sinon, un (des) réactif(s) sera (seront) en excès, et d'autres seront limitants.

EXEMPLES : Dans la réaction précédente, $n_0(\text{Pb}^{2+}) = 3 \text{ mol}$, $n_0(\text{Al}) = 2 \text{ mol}$ est un exemple de mélange stœchiométrique, de même que $n_0(\text{Pb}^{2+}) = 6 \text{ mol}$, $n_0(\text{Al}) = 4 \text{ mol}$.

Introduire les réactifs en proportions stœchiométriques permet de limiter le gaspillage chimique.

Dans certains cas cela améliore aussi le rendement d'une réaction, ou sa cinétique... Toutefois cela ne figure pas au programme de 1^{ère}.

À la fin de ce chapitre, je sais (extrait du B.O.) :

- Décrire qualitativement l'évolution des quantités de matière des espèces chimiques lors d'une transformation.
- Établir le tableau d'avancement d'une transformation chimique à partir de l'équation de la réaction et des quantités de matière initiales des espèces chimiques.
- Déterminer la composition du système dans l'état final en fonction de sa composition initiale pour une transformation considérée comme totale.
- Déterminer l'avancement final d'une réaction à partir de la description de l'état final et comparer à l'avancement maximal.
- (En TP) Déterminer la composition de l'état final d'un système et l'avancement final d'une réaction.

CAPACITÉ NUMÉRIQUE : Déterminer la composition de l'état final d'un système siège d'une transformation chimique totale à l'aide d'un langage de programmation.

CAPACITÉ MATHÉMATIQUE : Utiliser une équation linéaire du premier degré.