

Chapitre 3. Les tableaux d'avancement

Exercice 1 : arbre de Diane

1.

Equation de la réaction	$2Ag_{(aq)}^+ + Cu_{(s)} \rightarrow 2Ag_{(s)} + Cu_{(aq)}^{2+}$				
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Etat initial	$x = 0$	$n_0(Ag_{(aq)}^+)$	$n_0(Cu_{(s)})$	0	0
En cours de réaction	x	$n_0(Ag_{(aq)}^+) - 2x$	$n_0(Cu_{(s)}) - x$	$2x$	x
Etat final	x_{max}	$n_0(Ag_{(aq)}^+) - 2x_{max}$	$n_0(Cu_{(s)}) - x_{max}$	$2x_{max}$	x_{max}

2. Comme la transformation est supposée totale, cela signifie que l'un des réactifs (le réactif limitant) a été totalement consommé en fin de transformation, c'est-à-dire que sa quantité de matière à l'état final est nulle.

Hypothèse 1 : si les ions argent $Ag_{(aq)}^+$ sont le réactif limitant, alors, à l'état final :

$$n_0(Ag_{(aq)}^+) - 2x_{max} = 0$$

On isole x_{max} :

$$2x_{max} = n_0(Ag_{(aq)}^+)$$

$$x_{max} = \frac{n_0(Ag_{(aq)}^+)}{2}$$

Or : $n_0(Ag_{(aq)}^+) = CV$, donc :

$$x_{max} = \frac{CV}{2}$$

Application numérique, avec $C = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ et $V = 5,0 \text{ mL} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ L}$:

$$x_{max} = \frac{0,20 \times 5,0 \times 10^{-3}}{2}$$

$$x_{max} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Hypothèse 2 : si le cuivre $Cu_{(s)}$ est le réactif limitant, alors, à l'état final :

$$n_0(Cu_{(s)}) - x_{max} = 0$$

On isole x_{max} :

$$x_{max} = n_0(Cu_{(s)})$$

Or : $n_0(Cu_{(s)}) = \frac{m(Cu)}{M(Cu)}$, donc :

$$x_{max} = \frac{m(Cu)}{M(Cu)}$$

Application numérique, avec $m(Cu) = 0,52 \text{ g}$ et $M(Cu) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$:

$$x_{max} = \frac{0,52}{63,5}$$

$$x_{max} \approx 8,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

La plus petite valeur de x_{max} permet de déterminer le réactif limitant : les ions argent I sont le réactif limitant de cette transformation chimique.

Exercice 2 : construire un tableau d'avancement

1.

Equation de la réaction	$2Mg_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2MgO_{(s)}$			
Etat du système	Avancement (mmol)	Quantités de matière (mmol)		
Etat initial	$x = 0$	10,0	4,0	0
En cours de réaction	x	$10,0 - 2x$	$4,0 - x$	$2x$

2. Pour $x = 3,2 \text{ mmol}$, calculons les quantités de matière des réactifs :

$$n(Mg_{(s)}) = 10,0 - 2x = 10,0 - 2 \times 3,2 = 3,6 \text{ mmol}$$

$$n(O_{2(g)}) = 4,0 - x = 4,0 - 3,2 = 0,8 \text{ mmol}$$

Pour $x = 3,2 \text{ mmol}$, calculons la quantité de matière du produit :

$$n(MgO_{(s)}) = 2x = 6,4 \text{ mmol}$$

Exercice 4 : exploiter la couleur d'un mélange réactionnel

1. L'ion permanganate MnO_4^- est le réactif limitant car ces ions étant responsables de la couleur violette de la solution de permanganate de potassium, leur disparition totale en fin de transformation explique que la solution soit incolore. Les ions fer II Fe^{2+} étant incolores en solution, ce sont les ions permanganate qui sont le réactif limitant.

Remarque : si les ions fer II étaient le réactif limitant, alors à l'état final, on observerait toujours une coloration violette à cause de la présence des ions permanganate.

2. Comme les ions permanganate sont le réactif limitant, alors, à l'état final :

$$n(MnO_4^-) = 0$$

Or nous savons que :

$$n(MnO_4^-) = 5,0 \times 10^{-2} - x_{max}$$

Donc :

$$5,0 \times 10^{-2} - x_{max} = 0$$

En isolant x_{max} :

$$x_{max} = 5,0 \times 10^{-2}$$

Exercice 5 : déterminer la composition d'un système à l'état final

1.

Equation de la réaction	$Pb_{(aq)}^{2+} + 2I_{(aq)}^{-} \rightarrow PbI_{2(s)}$			
Etat du système	Avancement (mmol)	Quantités de matière (mmol)		
Etat initial	$x = 0$	5,0	5,0	0
En cours de réaction	x	$5,0 - x$	$5,0 - 2x$	x
Etat final	x_{max}	$5,0 - x_{max}$	$5,0 - 2x_{max}$	x_{max}

2. Pour déterminer la valeur de l'avancement maximal, il faut trouver la plus petite valeur de x_{max} .

Hypothèse 1 : si les ions plomb II $Pb_{(aq)}^{2+}$ sont le réactif limitant, alors, à l'état final :

$$5,0 - x_{max} = 0$$

On isole x_{max} :

$$x_{max} = 5,0 \text{ mmol}$$

Hypothèse 2 : si les ions iode $I_{(aq)}^{-}$ sont le réactif limitant, alors, à l'état final :

$$5,0 - 2x_{max} = 0$$

On isole x_{max} :

$$2x_{max} = 5,0$$

$$x_{max} = \frac{5,0}{2}$$

$$x_{max} = 2,5 \text{ mmol}$$

Donc la valeur de l'avancement maximal est $x_{max} = 2,5 \text{ mmol}$, ce qui veut dire que les ions iode sont le réactif limitant de la transformation.

3. Composition du système chimique à l'état final :

Les ions iode sont le réactif limitant, donc : $n(I_{(aq)}^{-}) = 0 \text{ mmol}$

Quantité de matière des ions plomb II $Pb_{(aq)}^{2+}$: $n(Pb_{(aq)}^{2+}) = 5,0 - x_{max} = 5,0 - 2,5 = 2,5 \text{ mmol}$

Quantité de matière d'iodure de plomb $PbI_{2(s)}$: $n(PbI_{2(s)}) = x_{max} = 2,5 \text{ mmol}$

Exercice 6 : exploiter la composition d'un système à l'état final

1.

Equation de la réaction	$4Al_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2Al_2O_{3(s)}$			
Etat du système	Avancement (mmol)	Quantités de matière (mmol)		
Etat initial	$x = 0$	$n_0(Al_{(s)})$	$n_0(O_{2(g)})$	0
En cours de réaction	x	$n_0(Al_{(s)}) - 4x$	$n_0(O_{2(g)}) - 3x$	$2x$
Etat final	x_{max}	$n_0(Al_{(s)}) - 4x_{max}$	$n_0(O_{2(g)}) - 3x_{max}$	$2x_{max}$

2. D'après l'énoncé, nous savons que l'aluminium $Al_{(s)}$ est le réactif limitant, et qu'à l'état final, il s'est formé 80 mmol d'oxyde d'aluminium $Al_2O_{3(s)}$ (alumine). Donc, nous pouvons écrire :

$$2x_{max} = 80 \text{ mmol}$$

D'où :

$$x_{max} = 40 \text{ mmol}$$

Comme l'aluminium est le réactif limitant, cela signifie que sa quantité de matière est nulle à l'état final, ce qui se traduit par :

$$n_0(Al_{(s)}) - 4x_{max} = 0$$

En isolant $n_0(Al_{(s)})$, il vient :

$$n_0(Al_{(s)}) = 4x_{max} = 4 \times 40 = 160 \text{ mmol}$$

Donc la quantité de matière initiale d'aluminium est égale à 160 mmol.

Exercice 7 : comparer l'avancement final et maximal

1. D'après le tableau d'avancement, on peut lire qu'à l'état final, la quantité de matière d'ester (méthanoate de méthyle $C_2H_4O_2$) formée est égale à x_f .

Graphiquement, on peut lire que la quantité de matière d'ester formé à l'état final (au bout de 50 minutes environ) est égale à 18 mmol. On en déduit que :

$$x_f = 18 \text{ mmol}$$

2. A l'état final, d'après le tableau d'avancement, nous voyons que les quantités de matière des deux réactifs (en mmol) sont égales à $27 - x_f$.

Si la transformation est totale, alors :

$$27 - x_{max} = 0$$

D'où :

$$x_{max} = 27 \text{ mmol}$$

3. Nous savons que :

$$x_{max} = 27 \text{ mmol}$$

$$x_f = 18 \text{ mmol}$$

Nous pouvons constater que : $x_f < x_{max}$, ce qui signifie que la transformation n'est pas totale, puisque l'avancement maximal ne peut être atteint.

Exercice 8 : mélange stœchiométrique

Le mélange initial est stœchiométrique si nous avons les relations suivantes :

$$\frac{n_{A0}}{4} = \frac{n_{B0}}{3}$$

n_{A0} et n_{B0} étant les quantités de matière initiales en réactifs A et B, 4 le nombre stœchiométrique placé devant le réactif A dans l'équation de la transformation chimique, et 3 le nombre stœchiométrique placé devant le réactif B.

A l'état final, nous savons que :

$$n_A = 12,0 - 4x_{max} = 0$$

$$n_B = 9,0 - 3x_{max} = 0$$

Nous avons aussi :

$$n_A = n_{A0} - 4x_{max} = 0$$

$$n_B = n_{B0} - 3x_{max} = 0$$

Donc :

$$\frac{n_{A0}}{4} = \frac{12,0}{4} = 3,0 \text{ mmol}$$

Et :

$$\frac{n_{B0}}{4} = \frac{9,0}{3} = 3,0 \text{ mmol}$$

Comme $\frac{n_{A0}}{4} = \frac{n_{B0}}{3}$, le mélange initial est bien stœchiométrique.

Exercice 9 : relation de stœchiométrie

Parmi les relations données, celles qui correspondent à un mélange initial stœchiométrique sont la 2 et la 4.

La 2 exprime bien que le rapport entre les quantités de matière initiales des réactifs et leur nombre stœchiométrique sont égaux.

En faisant un produit en croix à partir de la relation 2, on aboutit à la relation 4.

Exercice 10 : identifier des mélanges stœchiométriques

1. Si les quantités de matière initiales des réactifs sont dans les proportions stœchiométriques, alors :

$$\frac{n_0(H_2)}{2} = \frac{n_0(O_2)}{1}$$

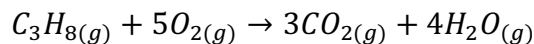
Soit :

$$n_0(O_2) = \frac{n_0(H_2)}{2}$$

2. a. Ce mélange est bien stœchiométrique car $\frac{4}{2} = 2$.
- b. Ce mélange n'est pas stœchiométrique car $\frac{4}{2} \neq 4$.

Exercice 11 : combustion complète du propane

Tout d'abord, écrivons l'équation de la combustion, de manière à connaître les nombres stœchiométriques pour chacun des réactifs :



Calculons ensuite les quantités de matière initiales de chacun des réactifs.

Pour le propane :

$$n_0(C_3H_{8(g)}) = \frac{m(\text{propane})}{M(\text{propane})}$$

Application numérique :

$$n_0(C_3H_{8(g)}) = \frac{528}{44,0}$$

$$n_0(C_3H_{8(g)}) = 12,0 \text{ mol}$$

Pour le dioxygène :

$$n_0(O_{2(g)}) = \frac{V}{V_m}$$

Application numérique :

$$n_0(O_{2(g)}) = \frac{1440}{24}$$

$$n_0(O_{2(g)}) = 60 \text{ mol}$$

Faisons ensuite les rapports suivants :

$$\frac{n_0(C_3H_{8(g)})}{1} = 12,0 \text{ mol}$$

$$\frac{n_0(O_{2(g)})}{5} = \frac{60}{5} = 12 \text{ mol}$$

Les deux rapports sont égaux, donc le mélange initial est stœchiométrique.

Exercice 12 : suivi d'une réaction lente

1. Au cours du temps, nous observons que la couleur du mélange réactionnel passe du violet à l'incolore, ce qui est justifié par le fait que les ions permanganate, seule espèce colorée de couleur violette, disparaît au cours de la transformation, car c'est un réactif.

2. Quantité de matière initiale en ions permanganate (attention à convertir les mL en L !) :

$$n_1 = C_1 V_1 = 2,00 \times 10^{-3} \times 20,0 \times 10^{-3} = 4,00 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Quantité de matière initiale en acide oxalique (attention à convertir les mL en L !) :

$$n_2 = C_2 V_2 = 5,00 \times 10^{-2} \times 20,0 \times 10^{-3} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

3.

Equation de la réaction	$2MnO_4^-(aq) + 5H_2C_2O_4(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 10CO_2(aq) + 8H_2O(l)$						
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)					
Etat initial	$x = 0$	n_1	n_2	excès	0	0	excès
En cours de réaction	x	$n_1 - 2x$	$n_2 - 5x$	excès	$2x$	$10x$	excès
Etat final	x_{max}	$n_1 - 2x_{max}$	$n_2 - 5x_{max}$	excès	$2x_{max}$	$10x_{max}$	excès

4. **Hypothèse 1** : si la réaction est totale, et que les ions permanganate sont le réactif limitant, alors à l'état final :

$$n_1 - 2x_{max} = 0$$

D'où :

$$x_{max} = \frac{n_1}{2} = \frac{4,00 \times 10^{-5}}{2} = 2,00 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Hypothèse 2 : si la réaction est totale, et que l'acide oxalique est le réactif limitant, alors à l'état final :

$$n_2 - 5x_{max} = 0$$

D'où :

$$x_{max} = \frac{n_2}{5} = \frac{1,00 \times 10^{-3}}{5} = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Donc l'avancement maximal vaut : $x_{max} = 2,00 \times 10^{-5} \text{ mol}$, et le réactif limitant est l'ion permanganate, ce qui est en accord avec l'observation faite à la question 1.

5. D'après le graphique qui montre l'évolution de l'avancement molaire en fonction du temps, à l'état final (vers 1200 s), on voit que la courbe atteint un palier, ce qui permet de dire que l'avancement final est :

$$x_f = 2,0 \text{ } \mu\text{mol} = 2,00 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

6. D'après les réponses aux deux questions précédentes, nous constatons que : $x_f < x_{max}$ ($2,00 \times 10^{-6} < 2,00 \times 10^{-5}$), l'avancement final est 10 fois plus faible que l'avancement maximal. On en déduit que la transformation étudiée est loin d'être totale.

Exercice 13 : étude d'une réaction d'oxydoréduction par spectrophotométrie

1. Les photographies nous montrent qu'au cours du temps, la couleur du système chimique devient de plus en plus orangée. Cela s'interprète par le fait que le diiode, qui est la seule espèce colorée du système, est un produit de la transformation chimique qui voit sa quantité de matière augmenter au cours du temps, ce qui colore de plus en plus le mélange.
2. Quantité de matière initiale en peroxyde d'hydrogène $H_2O_{2(aq)}$ (attention à convertir les mL en L !) :

$$n_1 = C_1 V_1 = 9,0 \times 10^{-3} \times 50 \times 10^{-3} = 4,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Quantité de matière initiale d'ions iodure $I_{(aq)}^-$ (attention à convertir les mL en L !) :

$$n_2 = C_2 V_2 = 5,0 \times 10^{-2} \times 25 \times 10^{-3} \approx 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

3.

Equation de la réaction	$H_2O_{2(aq)} + 2I_{(aq)}^- + 2H_{(aq)}^+ \rightarrow I_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)}$					
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
Etat initial	$x = 0$	n_1	n_2	excès	0	excès
En cours de réaction	x	$n_1 - x$	$n_2 - 2x$	excès	x	excès
Etat final	x_f	$n_1 - x_f$	$n_2 - 2x_f$	excès	x_f	excès

4. **Hypothèse 1** : si la réaction est totale, et que le peroxyde d'hydrogène est le réactif limitant, alors à l'état final :

$$n_1 - x_{max} = 0$$

D'où :

$$x_{max} = n_1 = 4,5 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,45 \text{ mmol}$$

Hypothèse 2 : si la réaction est totale, et que les ions iodure sont le réactif limitant, alors à l'état final :

$$n_2 - 2x_{max} = 0$$

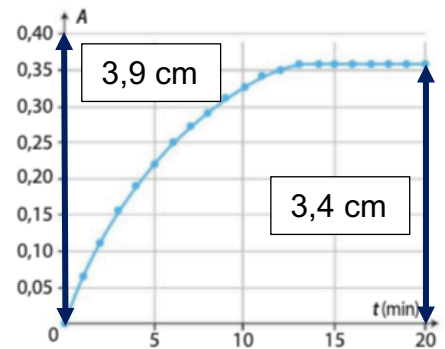
D'où :

$$x_{max} = \frac{n_2}{2} = \frac{1,3 \times 10^{-3}}{2} \approx 6,3 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

C'est la plus petite valeur de x_{max} qui doit être retenue, donc : $x_{max} = 0,45 \text{ mmol}$, et le réactif limitant est le peroxyde d'hydrogène.

5. D'après les mesures faites sur le graphique :

Absorbance	Mesure (cm)
0,40	3,9
A_f	3,4



$$A_f = \frac{0,40 \times 3,4}{3,9}$$

$$A_f \approx 0,35$$

6. On sait que :

$$A = 60 \times C(I_{2(aq)})$$

En isolant $C(I_{2(aq)})$, il vient :

$$C(I_{2(aq)}) = \frac{A}{60}$$

Donc :

$$C_f(I_{2(aq)}) = \frac{A_f}{60}$$

Finalement :

$$C_f(I_{2(aq)}) = \frac{0,35}{60} \approx 5,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

7. D'après le tableau d'avancement, on voit que :

$$x_f = n_f(I_{2(aq)})$$

Or, nous savons que : $C_f(I_{2(aq)}) = 5,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et que le volume total du système chimique est : $V = V_1 + V_2 = 50 + 25 = 75 \text{ mL}$. Donc, nous pouvons en déduire que :

$$n_f(I_{2(aq)}) = C_f(I_{2(aq)})V$$

D'où :

$$x_f = C_f(I_{2(aq)})V$$

Application numérique (attention à convertir les mL en L !) :

$$x_f = 5,8 \times 10^{-3} \times 75 \times 10^{-3} \approx 4,4 \times 10^{-4} \text{ mol}$$