

Correction exercices sur l'avancement

I-Premier sujet:

1-Préciser la signification des termes: combustion complète, réaction totale.

Une combustion est complète si les produits de la réaction sont uniquement du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau (H_2O).

Une réaction est totale si au moins l'un des deux réactifs disparaît complètement.

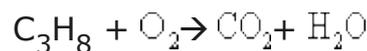
(si le mélange est stœchiométrique **les deux** réactifs disparaissent complètement)

2-Ecrire l'équation bilan équilibrée de la réaction.

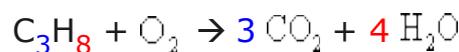
L'équilibrage consiste à respecter **la conservation des éléments** au cours de la réaction.

La démarche peut être la suivante:

Ecrire les formules brutes des réactifs et des produits de part et d'autre d'une flèche (une flèche unique indique que la réaction est totale)



Equilibrer d'abord les C et les H présents chacun dans deux composés seulement :



Equilibrer en dernier les O: $3 \times 2 + 4 = 10$ O à droite, il faut donc **5** O_2 à gauche



3-Calcul des quantités de matière initiales:

Masse molaire Propane C_3H_8 , $M = 12 \times 3 + 8 \times 1 = 44 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, soit:

$$\text{Propane : } n_1 = \frac{m}{M} = \frac{10}{44} = 0,23 \text{mol} \text{ et dioxygène : } n_2 = \frac{40}{24} = 1,7 \text{mol}$$

4-Définir la grandeur avancement x de la réaction et préciser son unité.

Les quantités de matière de chaque réactif et produit évoluant au cours de la réaction, la grandeur avancement s'exprime en fonction de chacune d'elle. Elle tient compte des coefficients stœchiométriques.

Pour la réaction étudiée:

$$X = \frac{n_{\text{CO}_2 \text{ formée}}}{3} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O formée}}}{4} = \frac{n_{\text{O}_2 \text{ disparue}}}{5} = \frac{n_{\text{C}_3\text{H}_8 \text{ disparue}}}{1}$$

(relation de définition de x)

L'unité d'avancement est donc celle d'une quantité de matière: **la mole** (mol)

Remarque:

Pour définir l'avancement , on peut utiliser le formalisme ci-dessous :

$$\xi = \frac{-\Delta n_i}{\chi_i} = \frac{\Delta n_j}{\chi_j}$$

Δn_i = désigne la variation de la quantité d'un réactif entre t et t+ Δt

Cette variation est négative pour un réactif d'où la présence du signe moins.

Δn_j = variation de la quantité d'un produit entre t et t + Δt

χ est le coefficient stœchiométrique correspondant.

On utilise aussi le symbole ξ pour désigner l'avancement.

La formulation écrite plus haut semble mieux appropriée.

5-Qu'appelle-t-on «réactif limitant»? Quel est le réactif limitant de cette réaction?

Le réactif limitant (ou en défaut) est celui qui disparaît complètement et qui de ce fait limite l'avancement.

Comparons $n_1/1$ et $n_2/5$:

$$\frac{n_1}{1} = 0,23 \text{ mol} ; \frac{n_2}{5} = \frac{1,67}{5} = 0,334 \text{ mol} \Rightarrow \frac{n_1}{1} < \frac{n_2}{5}$$

Le propane est le réactif limitant et par conséquent le dioxygène est en excès

6-Construire un tableau d'avancement indiquant l'évolution du système en fonction de x entre l'état initial (avant le déclenchement de la réaction) et l'état final (état ou la réaction cesse par absence de l'un des réactifs).

	$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow$	$3CO_2 + 4H_2O$
1/Etat initial x=0	$n_1=0,23\text{mol}; n_2=1,70\text{mol}$	0 0
2/Etat intermédiaire quelconque: x	$n_{C_3H_8\text{restant}} = 0,23-x$ $n_{O_2\text{restant}} = 1,70-5x$	$n_{CO_2\text{ formé}} = 3x$ $n_{H_2O\text{ formé}} = 4x$
3/Etat final Avancement maximum: $x=x_m$	$n_{C_3H_8\text{restant}} = 0$ $n_{O_2\text{restant}} = 1,70-5x_m = 0,55\text{mol}$	$3x_m = 0,69\text{mol}$ $4x_m = 0,92\text{mol}$

Quelques explications sur les valeurs indiquées dans le tableau:

Ligne 1 (état initial): les réactifs viennent d'être mélangés, mais on suppose que la réaction n'est pas déclenchée. Les produits de la réaction ne sont pas encore formés.

Ligne 2 (état intermédiaire d'avancement x quelconque entre l'état initial et l'état final).

A gauche de la flèche, on calcule les quantités de réactifs qui n'ont pas encore réagi à partir de la relation de définition de x (voir ci-dessus)

$$n_{C_3H_8\text{ restant}} = n_1(\text{qté initiale}) - n_{C_3H_8}(\text{qté disparue}) = 0,23 - 1 \cdot x$$

$$n_{O_2\text{ restant}} = n_2(\text{qté initiale}) - n_{O_2}(\text{qté disparue}) = 1,70 - 5 \cdot x$$

A droite, on calcule les quantités de produits formés en fonction de x :

$$n_{CO_2\text{ formé}} = 3 \cdot x \quad \text{et} \quad n_{H_2O\text{ formé}} = 4 \cdot x$$

Ligne 3 (état final=avancement maximal $x=x_m$)

Pour calculer x_m il faut poser d'une part :

$$n_{\text{C}_3\text{H}_8 \text{ restant}} = 0,23 - x_m = 0 \text{ soit } x_m = 0,23 \text{ mol}$$

et d'autre part: $n_{\text{O}_2 \text{ restant}} = 1,70 - 5x_m = 0$ soit $x_m = 0,34 \text{ mol}$.

Laquelle des 2 valeurs faut-il conserver? Réponse: la plus petite des deux valeurs soit ici $x_m = 0,23$

En effet avec $x_m = 0,34$, $n_{\text{C}_3\text{H}_8 \text{ final}}$ serait négative ce qui n'est pas possible!

La quantité finale d'un réactif ne peut être négative!

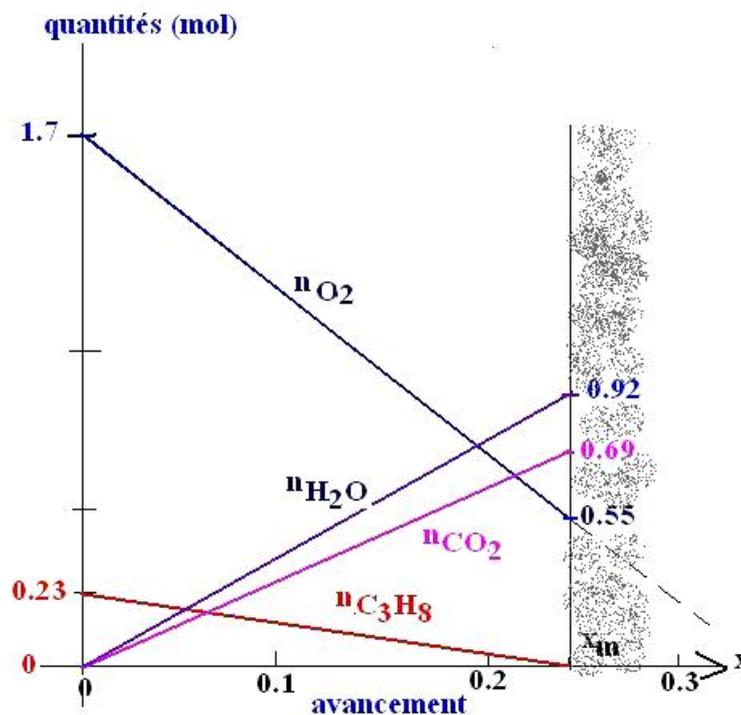
La valeur $x_m = 0,23 \text{ mol}$ qui annule la quantité de propane prouve bien que c'est ce réactif qui est limitant.

7-Tracer sur le même graphe l'évolution des quantités de matière de chacun des réactifs et produits en fonction de x .

Ces graphes permettent de suivre de manière continue l'évolution du système.

On peut ainsi connaître pour toute valeur de x la composition du système.

Attention, ils ne donnent pas l'évolution au cours du temps!



Au-delà de $x=x_m=0,23$, le système n'évolue plus faute de réactif C_3H_8 (réactif limitant).

II-Deuxième sujet:

1-Calculer la concentration C_o de la solution commerciale:

Reprenons les indications portées sur l'étiquette du récipient:

Acide Acétique $C_2H_4O_2$, $M = 60,05 \text{ g/mol}$

$CH_3COOH\% = 99,5$; $d = 1,05$

Cette solution commerciale est une solution aqueuse très concentrée d'acide

Rappelons la définition de la concentration:

$$C_o(\text{mol.L}^{-1}) = \frac{\text{quantité de soluté}(\text{mol})}{V_{\text{solution}}} = \frac{\text{masse acide}(\text{g})}{M(\text{g.mol}^{-1}).V_{\text{sol}}(\text{L})}$$

Considérons un volume de solution égal à 1 litre: soit $V_{\text{sol}} = 1,0 \text{ L}$

$$CH_3COOH\% = \frac{\text{masse de } CH_3COOH \text{ ds } 1 \text{ L de solution commerciale}}{\text{masse de } 1 \text{ L de solution}} = 0,995$$

La masse de 1L de solution dépend de sa densité d .

La densité est égal au rapport de la masse volumique de la solution sur la masse volumique de l'eau, soit:

$$d = \frac{\mu_{\text{sol}}}{\mu_{\text{eau}}} = \frac{\mu_{\text{sol}}}{1,0 \text{ g.cm}^{-3}} \Rightarrow \mu_{\text{sol}} = 1,05 \times 1,0 = 1,05 \text{ g.cm}^{-3}.$$

1L = 1000 cm³ de solution a donc une masse de 1050g. (S'il s'agissait d'une faible concentration, cette masse de 1L serait celle de l'eau pure soit 1000g)

Finalement: la masse d'acide CH_3COOH dans 1L de sol commerciale est donc:

$$0,995 \times 1050 \text{ g} = 1044,7 \text{ g}.$$

On reporte cette valeur dans la définition de c:

$$C_o = \frac{1044,7(\text{g})}{60,05(\text{g.mol}^{-1}).1(\text{L})} = 17,4 \text{ mol.L}^{-1}.$$

Concentration (théorique certes!) très élevée! Cette solution doit être manipulée avec beaucoup de précaution!

2-Pourquoi faut-il remplir partiellement d'eau la fiole avant de verser l'acide?

La solution commerciale étant très concentrée, la dilution s'accompagne d'un dégagement de chaleur appréciable. Dans ce cas on doit verser l'acide dans un peu d'eau au départ afin que la chaleur se répartisse dans ce volume d'eau. Verser l'acide, puis l'eau risque de produire des projections d'acide! C'est absolument à éviter!

3-Equation de la réaction de dilution dans l'eau de l'acide acétique:

Nous postulons qu'une réaction limitée conduisant à un équilibre chimique se produit lors de l'introduction de l'acide dans l'eau, d'où la présence de la double flèche remplacée souvent par le signe =:



4-Calcul de l'avancement maximum x_m :

C'est la quantité de matière de CH_3COO^- obtenue en considérant la réaction avec l'eau de la totalité de l'acide contenu dans 1,0mL de solution commerciale

Soit, compte tenu de l'équation de la réaction: $X_m = n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = n_{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{ introd}$

$$= C_0 \cdot V = 17,4 \times 1,0 \cdot 10^{-3} = 17,4 \text{ mmol.}$$

5-Montrer que la réaction n'est pas totale:

De $\text{pH}=3,3$ nous tirons:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Les quantités de matière dans le volume de 0,5L sont donc en réalité :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot 0,5 \text{ L} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,5 \text{ mmol} = x_f.$$

(on néglige ici les H_3O^+ provenant de l'autoprotolyse de l'eau, ce qui est légitime pour cette valeur de pH très inférieure à 7).

6-Taux d'avancement final:

C'est le rapport:

$$\zeta = \frac{x_F}{x_M} \times 100 = \frac{0,5}{17,4} \times 100 = 2,9\%$$

La réaction **est donc très limitée** (ce qui revient à dire que la réaction inverse de l'ion CH_3COO^- avec H_3O^+ est quasi-totale).

Nous pouvons résumer dans un tableau d'avancement tous les résultats.

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
1/Etat initial x=0	$n_0 = 17,4 \text{ mmol}$ solvant en excès	0 0
2/Etat intermédiaire quelconque: x	$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{ restant} = 17,4 - x$	$n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \text{ formé}$ $+ n_{\text{H}_3\text{O}^+} \text{ formé}$ x x
3/Etat final (équilibre) Avancement final réel x=x_F	$n_{\text{C}_3\text{COOH}} = 17,4 - x_F$ " = 16,9 mmol	x_F = 0,5 mmol x_F = 0.5 mmol
4/Avancement maximum (si la réaction était totale) x=x_m	$n_{\text{C}_3\text{COOH}} = 0$ "	x_m = 17,4 mmol x_m = 17,4 mmol