

CHIMIE \Rightarrow REACTIF LIMITANT \Rightarrow Les fondements de la technique de comparaison des x_{max}



Et le tableau décrivant l'évolution du système chimique associé :

Date	Avancement	Quantité de $S_2O_8^{2-}$	Quantité de I^-	Quantité de I_2	Quantité de SO_4^{2-}
t = 0	x = 0	$n_0(S_2O_8^{2-})$	$n_0(I^-)$	0	0
t grand	x max	$n_0(S_2O_8^{2-}) - x_{max}$	$n_0(I^-) - 2x_{max}$	x_{max}	$2x_{max}$

• **Hypothèse 1** : si $S_2O_8^{2-}$ est le réactif limitant alors $n_0(S_2O_8^{2-}) - x_{max1} = 0$
soit $x_{max1} = n_0(S_2O_8^{2-})$ (2)

Dans ce cas la quantité de I^- restante doit être positive ou nulle (soit $n_0(I^-) - 2x_{max1} \geq 0$).

• **Hypothèse 2** : si I^- est le réactif limitant alors $n_0(I^-) - 2x_{max2} = 0$
soit $x_{max2} = \frac{n_0(I^-)}{2}$ (3)

Dans ce cas la quantité de $S_2O_8^{2-}$ restante doit être positive ou nulle (soit $n_0(S_2O_8^{2-}) - x_{max2} \geq 0$).

☞ Pour vérifier rapidement si on a trouvé le véritable avancement maximal on peut les comparer : c'est le plus petit des x_{max} en présence.

DÉMONSTRATION

En effet, d'après l'équation chimique (1) si on veut faire réagir :
1 mole de $S_2O_8^{2-}$ entièrement, il faut 2 moles de I^-
2 moles de $S_2O_8^{2-}$ entièrement, il faut 4 moles de I^-
etc...
 $n_0(S_2O_8^{2-})$ mole de $S_2O_8^{2-}$ entièrement, il faut $2n_0(S_2O_8^{2-})$ moles de I^-
ce qui revient à écrire : $n_0(I^-) = 2n_0(S_2O_8^{2-})$

Or cette dernière relation n'est pas vérifiée si l'un des deux réactifs uniquement est réactif limitant.

Deux cas peuvent alors se présenter :

- A) $n_0(I^-) > 2n_0(S_2O_8^{2-})$ ce qui signifie qu'il y a trop de I^- (excès) et que $S_2O_8^{2-}$ est le réactif limitant (par exemple si on a $n_0(S_2O_8^{2-}) = 10^{-3}$ mol et $n_0(I^-) = 4 \cdot 10^{-3}$ mol)
B) ou bien $n_0(I^-) < 2n_0(S_2O_8^{2-})$ ce qui signifie que $S_2O_8^{2-}$ est en excès et que I^- est le réactif limitant

Mais les deux inégalités précédentes peuvent aussi s'écrire ainsi :

$$\frac{n_0(I^-)}{2} > n_0(S_2O_8^{2-}) \text{ ou } \frac{n_0(I^-)}{2} < n_0(S_2O_8^{2-})$$

et en utilisant les hypothèses de départ [relations (2) et (3)] :

$$x_{max2} > x_{max1} \text{ ou } x_{max2} < x_{max1}$$

On retrouve alors les deux cas précédents mais formulés ainsi :

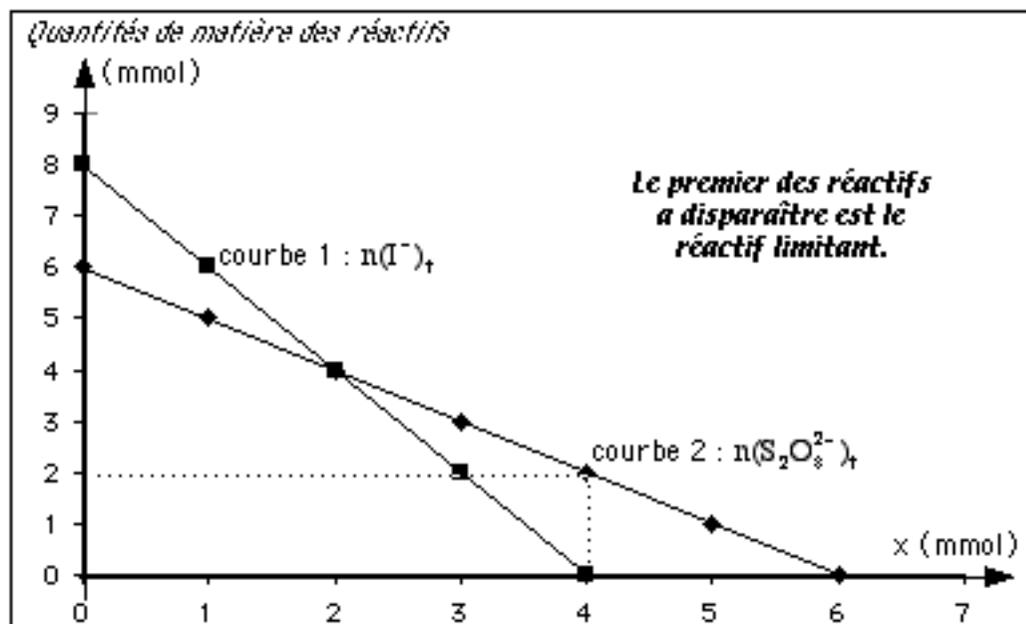
- A) $x_{max2} > x_{max1}$ ce qui signifie que le plus petit des x_{max} est associé au réactif limitant
B) ou $x_{max2} < x_{max1}$ ce qui signifie aussi que le plus petit des x_{max} est associé au réactif limitant !

Démonstration "graphique"

La quantité de matière restante de chaque réactif doit être positive ou nulle au moins pour le réactif limitant !

Etudions l'évolution des quantités de matière des réactifs au cours du temps en fonction de l'avancement x : $n(I^-)_t = n_0(I^-) - 2x = 8 - 2x \Rightarrow$ courbe 1

$$n(S_2O_8^{2-})_t = n_0(S_2O_8^{2-}) - x = 6 - x \Rightarrow \text{courbe 2}$$



$$n(I^-)_t = 0$$

$$\text{si } n_0(I^-) - 2x = 0$$

$$\text{soit pour } x = x_{max} = 4 \text{ mmol}$$

$$n(S_2O_8^{2-})_t = 0$$

$$\text{si } n_0(S_2O_8^{2-}) - x = 0$$

$$\text{soit pour } x = x_{max} = 6 \text{ mmol}$$

Mais on constate sur le graphique qu'à partir de $x = 4$ mmol, l'espèce I^- a été entièrement consommée alors qu'il reste encore 2 mmol de $S_2O_8^{2-}$: ce qui signifie 1) que I^- est le réactif limitant et 2) que c'est le plus petit des x_{max} qui détermine quel est le réactif limitant.