



I- Notion d'équilibre chimique

1. Avancement maximal d'une réaction chimique : x_{max}

L'avancement maximal x_{max} est celui pour lequel un des réactifs au moins est épuisé. Ce réactif est appelé réactif limitant.

Remarque :

Il existe des transformations chimiques pour lesquelles le réactif limitant n'a pas entièrement disparu à l'état final : l'avancement maximal n'est pas toujours atteint. Tous les réactifs sont encore présents à l'état final.

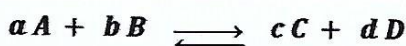
- Une transformation chimique est totale si le réactif limitant a entièrement disparu à l'état final. L'avancement final est égal à l'avancement maximal :

$$x_f = x_{max}$$

- Une transformation chimique est limitée si le réactif limitant n'a pas totalement disparu à l'état final. L'avancement final est alors inférieur à l'avancement maximal :

$$x_f < x_{max}$$

- Une transformation limitée est décrite par deux réactions inverses se produisant simultanément. L'équation chimique s'écrit alors :



2. Taux d'avancement final : τ_f

Le taux d'avancement final τ_f d'une réaction chimique est le quotient de l'avancement final x_f par l'avancement maximal x_{max} :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$$

$$\text{Si } \begin{cases} \tau_f = 1, & \text{la transformation est totale} \\ \tau_f < 1, & \text{la transformation est limitée} \end{cases}$$

3. Equilibre chimique :

☼ Définition

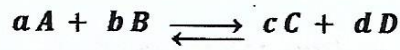
On dit qu'un système chimique, siège d'une transformation limitée, est dans un état d'équilibre chimique à la température T et à la pression P , lorsque les concentrations des réactifs et des produits n'évolue plus. Cet état correspond à l'état final de la transformation. Il y alors coexistent des produits et des réactifs.

🌀 Interprétation cinétique :

L'équilibre chimique est *dynamique*. Il ne se traduit pas par l'absence de réaction chimique, mais par la coexistence de deux réactions inverses se produisant simultanément et à la même vitesse.

4. Fonction des concentrations π :

On considère un système chimique susceptible de subir une transformation modélisée par la réaction d'équation :



A un instant donné de l'évolution du système, la fonction des concentrations π est définie par :

$$\pi = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- La fonction des concentrations π est un nombre sans dimension et exprimée sans unité

5. Constante d'équilibre d'une réaction K :

Pour un système chimique en équilibre la fonction des concentrations π prend une valeur constante appelée constante d'équilibre notée K qui ne dépend que de la température.

- K est une grandeur sans dimension, caractéristique de la réaction. Elle ne dépend que de la réaction considérée et de la température.
- A l'équilibre $\pi_{eq} = K$: (constitue la loi d'action de masse)
- Pour une réaction donnée, le taux d'avancement final τ_f dépend de la constante d'équilibre et de la concentration initiales des réactifs.

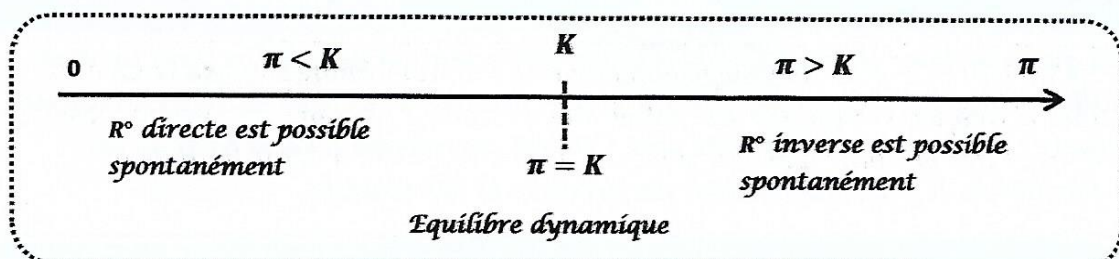
6. Énoncé de la loi d'action de masse :

A une température donnée, pour un système chimique en équilibre dynamique, la fonction des concentrations π prend une valeur constante appelée constante d'équilibre notée K

$$\pi_{eq} = K$$

7. Les conditions d'évolution spontanée :

🌀 Le schéma récapitulatif suivant, valable à une température donnée, pour une équation chimique donnée.

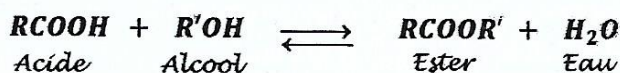


II- Réactions d'estérifications et d'hydrolyse.

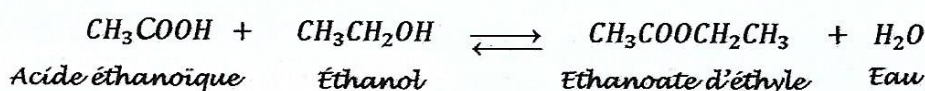
- Les esters répondent à la formule générale RCOOR' . On peut les obtenir grâce à la réaction entre un acide carboxylique et un alcool.
- Certains esters sont des composés odorants. Ils sont utilisés comme arôme dans l'industrie alimentaire.

La réaction d'estérification

- Un ester est le produit de la réaction entre un alcool et un acide carboxylique. Cette réaction d'estérification a pour équation :



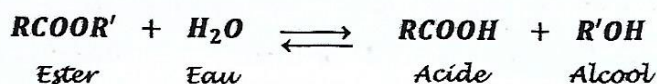
Exemple :



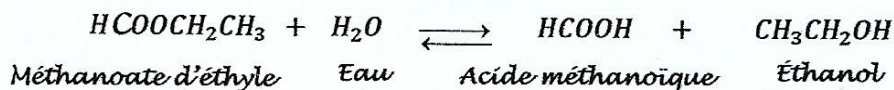
La transformation associée à la réaction d'estérification est lente, limitée et athermique : elle conduit à un état d'équilibre dans lequel coexistent l'acide, l'alcool, l'ester et l'eau.

La réaction d'hydrolyse d'un ester :

- La réaction d'hydrolyse d'un ester est la réaction inverse de celle d'estérification :



Exemple :



La transformation associée à une réaction d'hydrolyse est lente, limitée et athermique : elle conduit à un état d'équilibre dans lequel l'acide, l'alcool, l'ester et l'eau coexistent.

Etat d'équilibre :

Les réactions d'estérification et d'hydrolyse d'ester sont deux réactions inverses l'une de l'autre qui se produisent simultanément. Lorsque leurs vitesses sont égales, elles se compensent et elles conduisent à un état d'équilibre dynamique dans lequel l'acide, l'alcool, l'ester et l'eau coexistent.



🌀 Etude expérimentale :

• Mode opératoire

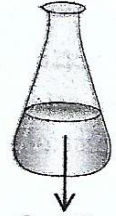
❖ Tout le matériel utilisé dans cette expérience doit être propre et sec.

✓ Etape I :

Préparer dans un erlenmeyer un mélange homogène formé de :

- $V_{\text{Acide}} = \dots \text{ mL}$ d'acide éthanóique pur CH_3COOH
($d = 1,05$; $M = 60 \text{ g. mol}^{-1}$)
- $V_{\text{Alcool}} = \dots \text{ mL}$ d'éthanol pur $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
($d = 0,79$; $M = 46 \text{ g. mol}^{-1}$).

Ajouter quelques gouttes d'aide sulfurique H_2SO_4 concentré (catalyseur) et homogénéiser le contenu de l'erlenmeyer.



Mélange d'acide et d'alcool
+ Quelques gouttes de H_2SO_4

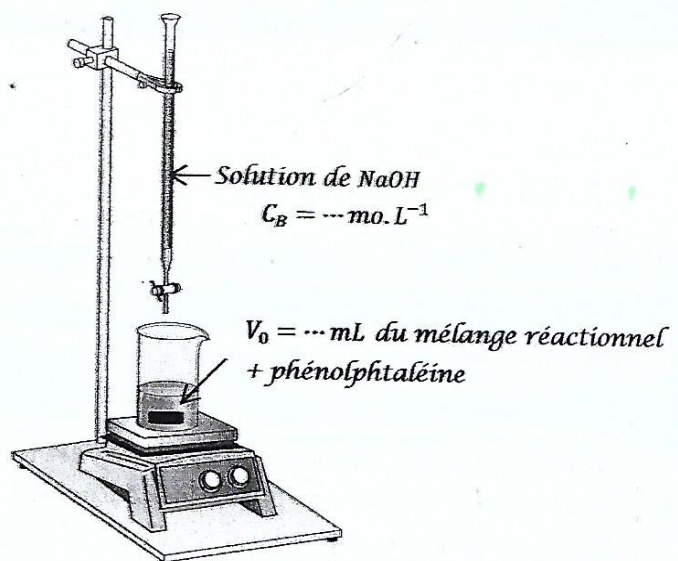
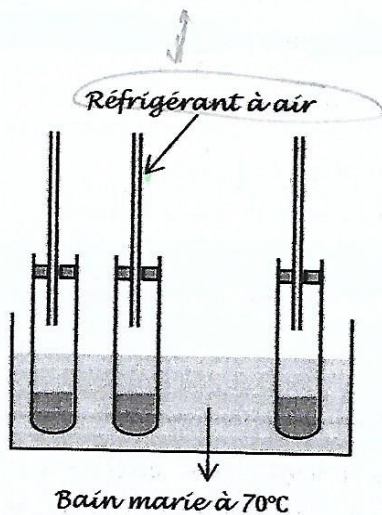
✓ Etape II :

A l'aide d'une pipette, verser des échantillons de $V_0 = \dots \text{ mL}$ de la solution obtenue dans des tubes à essai équipés d'un tube réfrigérant à air (pour éviter les pertes par évaporation). Placer ces tubes dans un bain-marie d'eau bouillante et noter l'heure au moment de la mise dans le bain-marie : c'est l'instant initial.

✓ Etape III :

A des instants successifs t , on retire un des tubes chauffés et on verse immédiatement son contenu dans un erlenmeyer placé dans un bain d'eau glacée (pour bloquer la réaction). On dose, à chaque fois, l'acide éthanóique CH_3COOH restant dans chacun des tubes par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire $C_B = \dots \text{ mol. L}^{-1}$, en présence d'un indicateur coloré phénolphtaléine. On note le volume de la solution d'hydroxyde de sodium V_{BE} versé pour atteindre l'équivalence du dosage de l'acide éthanóique restant à l'instant t .

Il faut garder le nombre de mol d'eau constant.



Q : Déterminer les quantités de matières initiales.

- On utilise l'expression de définition de la densité :

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}}$$

$$\begin{cases} \rho = \frac{m}{V} \\ m = nM \\ \rho_{\text{eau}} = 1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3} \end{cases} \Rightarrow d = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot M}{V_s}$$

$$n = \frac{d \cdot V}{M}$$

Q : Dresser le tableau d'avancement de la réaction étudiée :

équation de la réaction		Acide + Alcool \rightleftharpoons Ester + Eau				
état du système	avancement	Quantité de matière (mol)				
état initial	0	n_{01}	n_{02}		0	0
état intermédiaire	x	$n_{01} - x$	$n_{02} - x$		x	x
état final	x_f	$n_{01} - x_f$	$n_{02} - x_f$		x_f	x_f

Q : Expliquer comment identifier l'équivalence acido-basique :

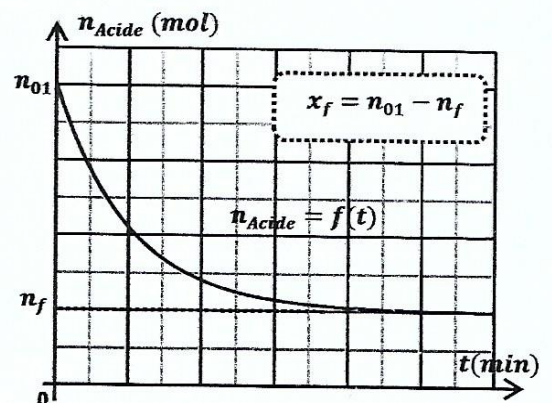
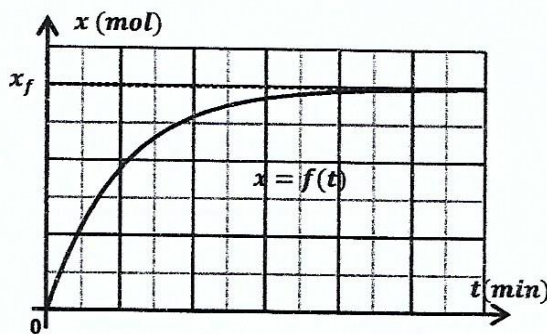
- Le dosage est effectué en ajoutant quelques gouttes de phénolphtaléine, lorsque cet indicateur vire de l'incolore au rose, on obtient l'équivalence.
- A l'équivalence :

$$n(\text{Acide restant}) = n(\text{Base})$$

$$n_{01} - x = C_B V_{BE} \quad ; \quad V_{BE} : \text{Volume de la base versé à l'équivalence}$$

$$x = n_{01} - C_B V_{BE}$$

- Ce protocole expérimentale permet de tracer : $x = f(t)$ et $n(\text{Acide}) = f(t)$



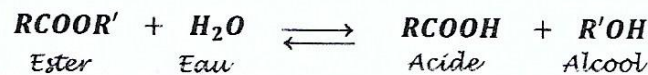
Q : Exprimer la constante d'équilibre K en fonction de x_f , n_{01} et n_{02} :

$$K = \frac{[\text{ester}]_{eq}[\text{eau}]_{eq}}{[\text{acide}]_{eq}[\text{alcool}]_{eq}} = \frac{\left(\frac{x_f}{V}\right) \cdot \left(\frac{x_f}{V}\right)}{\left(\frac{x_{01} - x_f}{V}\right) \left(\frac{x_{02} - x_f}{V}\right)} \quad K = \frac{x_f^2}{(n_{01} - x_f)(n_{02} - x_f)}$$

- Cas où le mélange est équimolaire : $n_{01} = n_{02} = n_0$

$$K = \frac{x_f^2}{(n_0 - x_f)^2} = \left(\frac{x_f}{n_0 - x_f}\right)^2 \quad \begin{cases} \tau_f = \frac{x_f}{x_m} = \frac{x_f}{n_0} \\ x_f = n_0 \cdot \tau_f \end{cases} \quad K = \frac{\tau_f^2}{(1 - \tau_f)^2} = \left(\frac{\tau_f}{1 - \tau_f}\right)^2$$

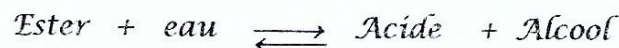
☼ Réaction d'hydrolyse :



- Etude expérimentale :
- ✓ Identique à celui de l'estérification
- ✓ Même interprétation et même caractéristique : lente, limitée et athermique
- ✓ On dose l'acide formé :

$$n(\text{Acide formé}) = n(\text{Base})$$

$$x = C_B V_{BE} \quad V_{BE} : \text{Volume de la base versé à l'équivalence}$$



$$K_{hyd} = \frac{[\text{acide}]_{eq}[\text{alcool}]_{eq}}{[\text{ester}]_{eq}[\text{eau}]_{eq}} = \frac{1}{K_{est}}$$

- Pour un mélange équimolaire :

$$K_{hyd} = \frac{x_f^2}{(n_0 - x_f)^2} = \left(\frac{x_f}{n_0 - x_f}\right)^2$$

$$K_{hyd} = \frac{\tau_f^2}{(1 - \tau_f)^2} = \left(\frac{\tau_f}{1 - \tau_f}\right)^2$$

