



I] Le taux d'avancement final τ_f d'une réaction :

a - Définition :

.....

.....



b - Conséquences :

- Pour une réaction totale :
- Pour une réaction limitée :

c - Remarques :

- $\tau_f \leq 1$, on peut alors l'exprimer en pourcentage.
Exemple : Pour une solution déci molaire de CH_3COOH :

$$\begin{cases} x_f = 0,0013 \text{ mol} \\ x_{\text{max}} = 0,1 \text{ mol} \end{cases} \rightarrow \tau_f = \frac{0,0013}{0,1} = 0,013 \text{ ou } 1,3\%$$

- Le taux d'avancement maximal est égal à 1 mais il n'est atteint que si la réaction est totale.
- τ_f dépend de l'état initial du système.

Exemple : Pour différentes concentrations de la solution de CH_3COOH :

$$\begin{cases} C_1(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow \tau_{f1} = 0,013 \text{ ou } 1,3\% \\ C_2(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,01 \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow \tau_{f2} = 0,04 \text{ ou } 4\% \end{cases}$$

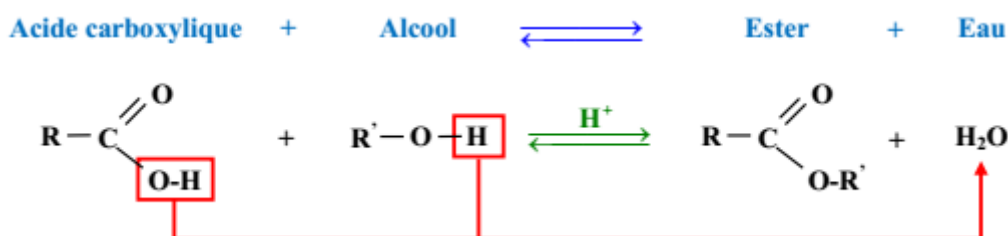
II / Equilibre d'estérification - hydrolyse :

1⁰) Estérification d'un alcool - Hydrolyse d'un ester :

a - la réaction d'estérification :

.....

.....



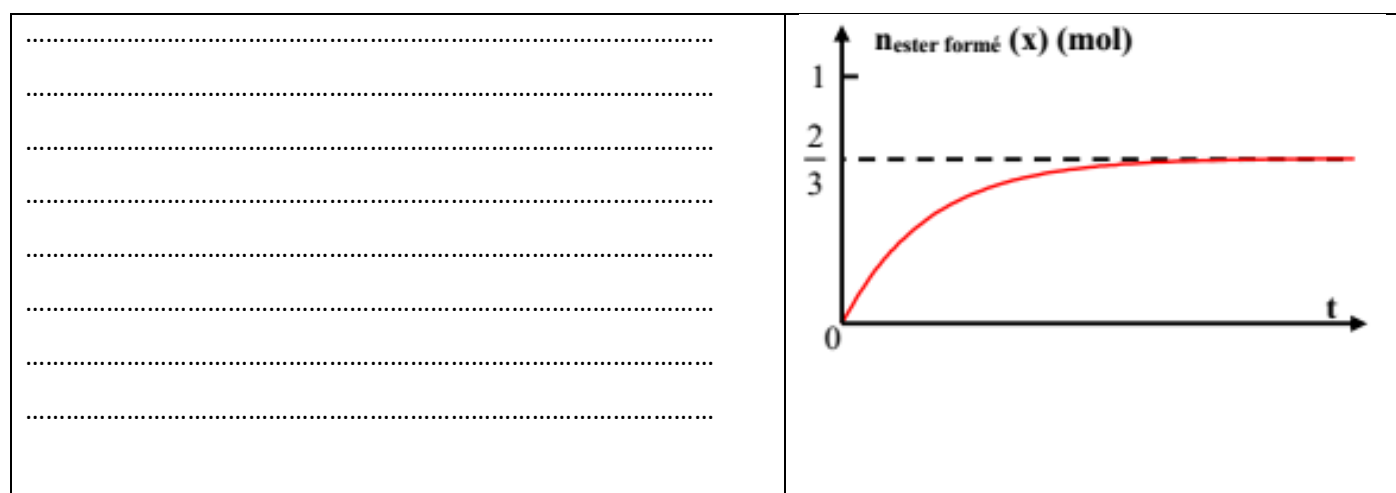
- La réaction d'estérification est athermique.
 - La réaction d'estérification, très lente, est catalysée par quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.
- Remarque :** sans catalyseur et à une température $\theta = 200\text{C}$, l'état final est atteint au bout de quelques mois.
 A une température $\theta = 100\text{ }^\circ\text{C}$, la réaction non catalysée dure quelques jours.
 A une température $\theta = 100\text{ }^\circ\text{C}$, la durée de la réaction catalysée est de quelques dizaines de minutes.



b) Evolution de la réaction d'estérification au cours du temps :

Considérons le tableau d'avancement suivant :

Equation de la réaction		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Initial (t = 0)	0	1	1	0	0
Intermédiaire (t)	x	1 - x	1 - x	x	x
Final	$x_f = \frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$



2^o) Evolution de la réaction d'hydrolyse au cours du temps :



- La réaction d'hydrolyse est **athermique**.

Considérons le tableau d'avancement suivant :

Equation de la réaction		$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH}$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Initial (t = 0)	0	1	1	0	0
Intermédiaire (t)	x'	1 - x'	1 - x'	x'	x'
Final	$x'_f = \frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$



.....

.....

.....

.....

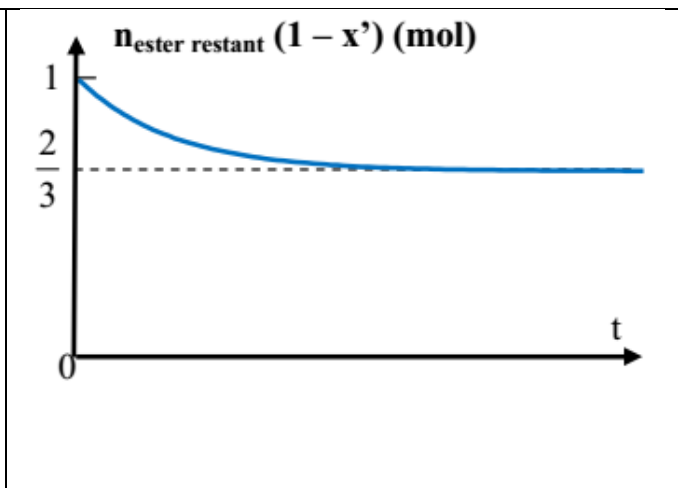
.....

.....

.....

.....

.....



III) L'équilibre chimique :

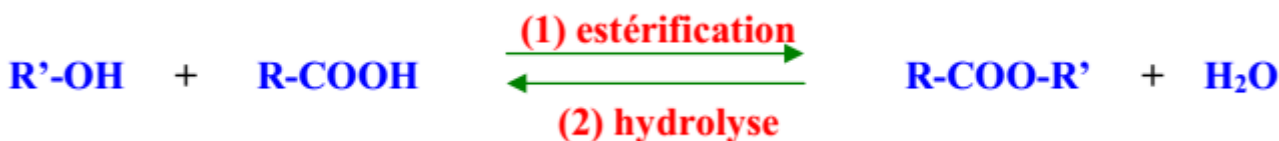
• L'estérification et l'hydrolyse correspondante, dans les mêmes conditions expérimentales, sont deux réactions limitées qui aboutissent à la même composition de l'état final.

La réaction d'estérification est alors (.....)



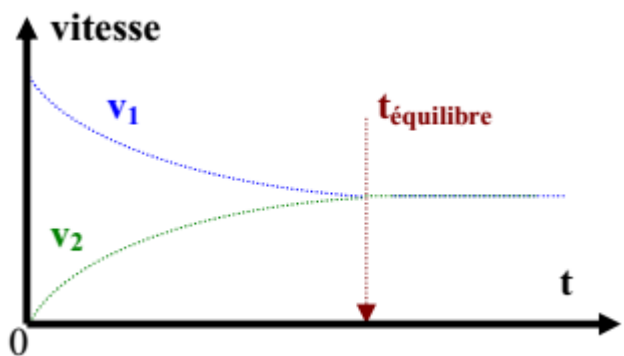
• Lorsque l'état final est atteint, on dit qu'on a atteint (équilibre entre les réactifs et les produits).

• Les deux réactions inverses continuent d'avoir lieu sans influencer la composition de l'état d'équilibre auquel elles ont abouti, on dit alors que



A l'équilibre, estérification et hydrolyse se produisent en même temps et à la même vitesse, on dit alors que

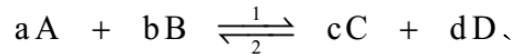
.....





I / La fonction des concentrations π :

Soit la réaction réversible en phase liquide :



Soit $[i] = \frac{n_i}{V}$ la concentration molaire du composé i dans le mélange (en mol.L⁻¹).

On définit la fonction des concentrations par :

Remarques :

-
-
-

Exemple : Soit le tableau d'avancement de la réaction d'estérification :

Equation de la réaction		CH ₃ CH ₂ OH + CH ₃ COOH \rightleftharpoons CH ₃ COOC ₂ H ₅ + H ₂ O			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Initial (t = 0)	0	n ₀ (al)	n ₀ (ac)	0	0
Intermédiaire (t)	x	n ₀ (al) - x	n ₀ (ac) - x	x	x

.....

.....

II / La loi d'action de masse :

1o) La constante d'équilibre K :

Lorsque le système chimique évolue vers l'état d'équilibre, la fonction des concentrations Π tend vers une valeur limite K .

Lorsque l'équilibre est atteint, on a : $\Pi_{eq} = K$

K est une constante caractéristique de la réaction considérée à l'équilibre.

K est appelée

A l'équilibre dynamique :





Exemple : Considérons la réaction d'estérification avec un **alcool primaire** :

$$\begin{cases} n_0(ac) = n_0(al) = 1\text{mol} \\ n_0(ester) = n_0(eau) = 0 \end{cases} ; \text{ A l'équilibre } x_f = \frac{2}{3}\text{mol}$$

$$\text{Donc } K = \frac{[ester]_{eq} \cdot [eau]_{eq}}{[acide]_{eq} \cdot [alcool]_{eq}} = \dots\dots\dots$$

Application :

On réalise une réaction d'estérification entre **1 mol** d'acide acétique(CH₃COOH) et **5 mol** d'éthanol

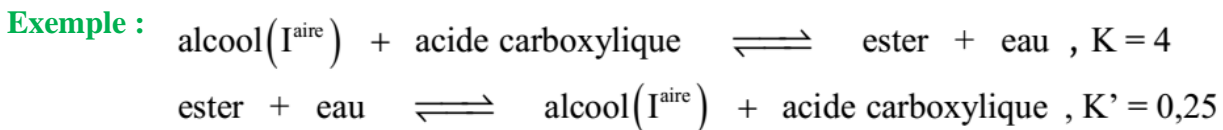
Déterminer la valeur de l'avancement final x_f sachant que $K = 4$

Remarques :

- **K ne dépend que de la température.**
- Si on considère l'équilibre inverse : $c C + d D \xrightleftharpoons[\text{(2)}]{\text{(1)}} a A + b B$

la loi d'action de masse s'écrit : $K' = \frac{[A]_{eq}^a \cdot [B]_{eq}^b}{[C]_{eq}^c \cdot [D]_{eq}^d} = \Pi_{eq}$

on remarque qu' **à la même température** , on a : **$K \cdot K' = 1$**



- Si la constante d'équilibre **K est très grande ($K > 10^4$)**, la réaction correspondante est **quasi totale**.

2⁰) Enoncé de la loi d'action de masse :

A une température donnée, un système chimique est en équilibre lorsque sa composition devient invariante et telle que la fonction des concentrations Π est égale à une constante K, indépendante de sa composition initiale, appelée constante d'équilibre.

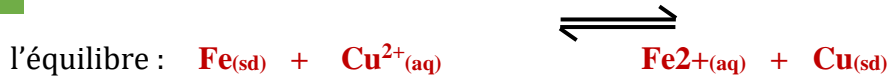
3⁰) Formes usuelles de la loi d'action de masse :

On convient que :

- la concentration d'un solide pur est constante.
- la concentration du solvant d'une solution très diluée est constante.

Dans un souci de simplicité, on ne les fait pas intervenir dans l'expression de la loi d'action de masse





.....
----------------	----------------

Remarques :

- Pour l'auto ionisation de l'eau pure $K = K_e$ où K_e :
- D'après la neutralité électrique : $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C

$$K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

Application :

L'éthanoate d'éthyle est un ester de formule $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$. Il est formé par réaction d'un alcool avec un acide carboxylique.

1^o) Ecrire l'équation de la réaction d'estérification correspondante.

2^o) Pour étudier cette réaction, on réalise l'expérience suivante :

On prépare 10 ampoules identiques contenant chacune 0,01 mol de chacun des réactifs. Les ampoules sont scellées hermétiquement (soigneusement fermées) puis placées, à la date $t = 0$, dans une étuve (un four) à une température constante $\theta = 80^\circ\text{C}$.

A une date t donnée, on sort une ampoule qu'on refroidit immédiatement. On dose l'acide restant dans cette ampoule avec une solution titrée d'hydroxyde de sodium NaOH en présence de phénolphaléine.

On répète la manipulation à différentes dates.

Les résultats obtenus permettent de tracer la courbe d'évolution du taux d'avancement de la réaction en fonction du temps : $\tau = f(t)$.

On rappelle que $\tau(t) = \frac{x(t)}{x_{\text{max}}}$, $x(t)$ étant l'avancement

de la réaction à l'instant t .

On obtient la courbe (a) ci-contre :

a - Expliquer pourquoi les ampoules devraient être fermées hermétiquement ?

b - Pourquoi refroidit-on les ampoules avant le dosage de l'acide restant ?

c - Quels sont les caractères de la réaction mis en évidence à partir de la courbe (a) ?

3^o) a - Dresser le tableau d'avancement de la réaction ayant lieu dans chaque ampoule.

b - Définir le taux d'avancement final de la réaction τ_f . Déterminer graphiquement sa valeur.

c - Etablir l'expression de la constante d'équilibre K de la réaction en fonction de τ_f .

d - Calculer la valeur de K .

4^o) Dans une deuxième expérience, on étudie cette réaction de la même façon et à la même température mais en partant, dans chacune des ampoules, de 0,01 mol d'acide et une plus grande quantité initiale n_0 d'alcool. On obtient alors la courbe (b).

a - Expliquer l'augmentation de la vitesse de la réaction au cours de cette deuxième expérience.

b - Calculer la quantité initiale n_0 d'alcool utilisée dans cette deuxième expérience.

