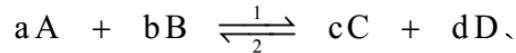




I / La fonction des concentrations π :

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

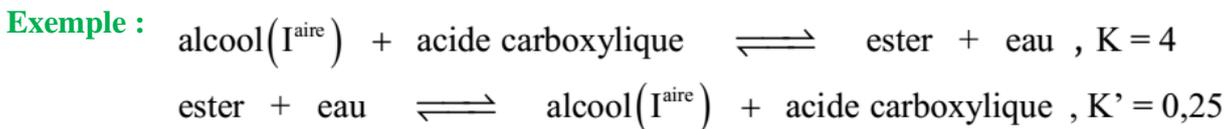
Déterminer la valeur de l'avancement final x_f sachant que $K = 4$

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.

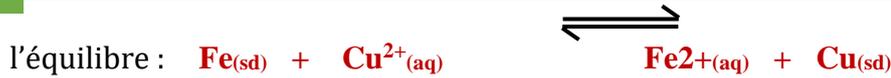
3⁰) Formes usuelles de la loi d'action de masse :

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

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

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.

