

I°) Rappels :

- *Une réaction est dite **totale** si l'un au moins des réactifs (en défaut) disparaît à la fin de la réaction . Dans ce cas , le réactif en défaut est appelé :**réactif limitant**.
- * une réaction est dite **limitée** si aucun des réactifs ne disparaît à la fin de la réaction.

II°) Tableau descriptif d'évolution d'un système :

1°) L'avancement d'une réaction , noté x est le nombre de fois que la réaction a marché depuis l'état initial. Pour la réaction : $a A + b B \longrightarrow c C + d D$, le tableau descriptif d'évolution de ce système , ne renfermant initialement que les réactifs A et B s écrit :

Equation de la réaction		$aA + bB \longrightarrow cC + dD$				
Etat du système	avancement	Quantités de matière (mol)				
Initial	0	$(n_A)_0$	$(n_B)_0$		0	0
Intermédiaire	x	$(n_A)_0 - ax$	$(n_B)_0 - bx$		cx	dx
final	x_f	$(n_A)_0 - ax_f$	$(n_B)_0 - bx_f$		cx_f	dx_f

On désigne par : n_A, n_B, n_C et n_D respectivement les quantités de matière de A, B, C et D à un instant t,

l'avancement x est alors : $x = \frac{(n_A)_0 - n_A}{a} = \frac{(n_B)_0 - n_B}{b} = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d}$

***Remarque :** Si les constituants du système chimique constituent une seule phase et si la transformation se produit à volume V constant , on définit alors l'avancement volumique y comme suit : $y = \frac{x}{V} (mol.L^{-1})$

2°) Avancement maximal : c'est la valeur de l'avancement final si le système évolue jusqu' 'à la disparition totale du réactif limitant.

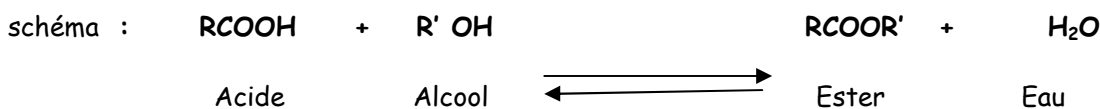
*Si $x_{max} = x_f$ \longleftrightarrow Réaction totale.

*Si $x_f < x_{max}$ \longleftrightarrow Réaction limitée.

III°) Esterification --Hydrolyse :

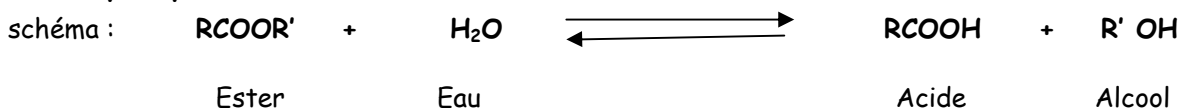
1°) Définitions :

*Une **estérification** est une réaction entre un alcool et un acide .Elle conduit à un ester et de l'eau suivant le schéma :



C'est une réaction lente , limitée et athermique.

* Une **hydrolyse** est une réaction entre un ester et de l'eau .Elle conduit à un acide et un alcool suivant le schéma :



C'est une réaction lente , limitée et athermique .

* L'estérification et l'hydrolyse sont deux transformations chimiques l'une inverse de l'autre et elles se font simultanément et se limitent mutuellement.

2°) Taux d'avancement d'une réaction chimique :

Le **taux d'avancement final** d'une réaction noté τ_f , d'une réaction chimique est égal au quotient de son avancement final x_f par son avancement maximal x_{\max}

$$\tau_f = \frac{\text{avancement final}}{\text{avancement maximal}} = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

Le **taux d'avancement final** est une grandeur sans dimension.

* Pour une **réaction totale** ou pratiquement totale le taux d'avancement final est égal ou proche de l'unité.

* Pour une **réaction limitée** le taux d'avancement final est inférieur à l'unité.

* Un **équilibre chimique** est un **équilibre dynamique**. A l'échelle microscopique la réaction directe et la réaction inverse continuent à se produire mais leurs effets s'annulent mutuellement.

IV°) Loi d'action de masse - Conditions d'évolution spontanée :

1°) Fonction des concentrations - constante d'équilibre :

a°) cas de l'estérification :

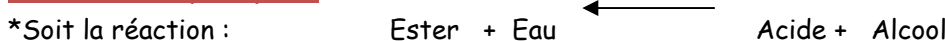


on associe la fonction des concentrations notée π et définie par : $\pi_{est}(t) = \frac{[\text{ester}]_t \cdot [\text{eau}]_t}{[\text{acide}]_t \cdot [\text{alcool}]_t}$.

A l'**équilibre dynamique**, la fonction π prend une valeur constante notée k_{est} (ou $\pi_{\text{éq.dyn.}}$) appelée :

constante d'équilibre relative à l'estérification. $K_{est} = \pi_{\text{éq.dyn.}} = \frac{[\text{ester}]_{\text{éq.}} \cdot [\text{eau}]_{\text{éq.}}}{[\text{acide}]_{\text{éq.}} \cdot [\text{alcool}]_{\text{éq.}}}$

b°) Cas de l'hydrolyse :



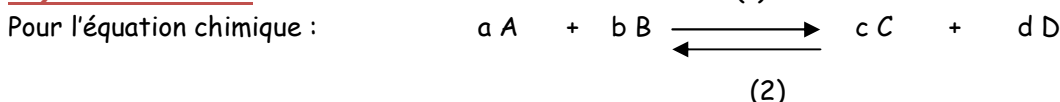
on associe la fonction des concentrations notée π et définie par $K_{hyd}(\pi_{\text{éq.dyn.}})$ appelée **constante d'équilibre**

relative à l'hydrolyse. $K_{hyd} = \pi_{\text{éq.dyn.}} = \frac{[\text{acide}]_{\text{éq.}} \cdot [\text{alcool}]_{\text{éq.}}}{[\text{ester}]_{\text{éq.}} \cdot [\text{eau}]_{\text{éq.}}}$

2°) Enoncé de la Loi d'action de masse :

a°) Enoncé : Pour un système chimique en équilibre la fonction des concentrations π prend une valeur constante appelée **constante d'équilibre** et notée K , qui ne dépend que de la température : c'est la loi d'action de masse.

b°) Généralisation :



avec a, b, c et d sont les coefficients stœchiométriques, on associe la fonction des concentrations notée π et définie par :

$$\pi(t) = \frac{[C]_t^c \cdot [D]_t^d}{[A]_t^a \cdot [B]_t^b}$$

A l'équilibre dynamique, la fonction π prend une valeur constante notée K (ou $\pi_{\text{éq.dyn.}}$) appelée : **constante d'équilibre**.

$$K = \pi_{\text{éq.dyn.}} = \frac{[C]_{\text{éq.}}^c \cdot [D]_{\text{éq.}}^d}{[A]_{\text{éq.}}^a \cdot [B]_{\text{éq.}}^b}$$

3°) Conditions d'évolution spontanée :

*Si $\pi < K$, la réaction directe (1) est possible spontanément.

*Si $\pi > K$, la réaction inverse (2) est possible spontanément.

*Si $\pi = K$, on n'observe ni la réaction directe ni la réaction inverse : La composition du système ne varie plus, on dit que le système a atteint un état d'équilibre.

V°) Loi de modération :

Les variables pouvant perturber un système en équilibre dynamique, appelés : facteurs d'équilibre :

1°) La molarité d'un constituant :

*Si une perturbation tend, à température constante, à **augmenter** une molarité dans un système initialement en équilibre dynamique, le système répond par la transformation qui tend à **diminuer cette molarité**.

*Si une perturbation tend, à température constante, à **diminuer** une molarité dans un système initialement en équilibre dynamique, le système répond par la transformation qui tend à **augmenter cette molarité**.

Dans les deux cas, la réponse du système tend à modérer (c'est -à-dire réduire) la variation de molarité provoquée par la perturbation à température constante.

2°) La température :

*Si une perturbation tend, sous pression constante, à **élever la température** d'un système fermé initialement en équilibre dynamique, ce système subit la transformation endothermique.

c'est -à-dire qui tend à abaisser la température.

*Si une perturbation tend, sous pression constante, à **abaisser la température** d'un système fermé initialement en équilibre dynamique, ce système subit la transformation exothermique.

c'est à dire qui tend à élever la température.

Dans les deux cas, la réponse du système tend à modérer (c'est -à-dire) la variation de la température provoquée par la perturbation à pression constante.

3°) La pression :

*Si une perturbation tend, à température constante, à **augmenter la pression** d'un système fermé initialement en équilibre dynamique, ce système subit la réaction qui tend à diminuer la pression (c'est -à-dire qui diminue n_g).

* Si une perturbation tend, à température constante, à **diminuer la pression** d'un système fermé initialement en équilibre dynamique, ce système subit la réaction qui tend à augmenter la pression (c'est -à-dire qui augmente n_g).

Dans les deux cas, la réponse du système tend à modérer (c'est -à-dire réduire) la variation de la pression provoquée par la perturbation à température constante.