

Sous Concepts: Equilibre Chimique

Synthèse Générale

1) Esterification et Hydrolyse

1.1) Esterification

L'estérification est la réaction d'un acide carboxylique sur un alcool. On obtient un ester et de l'eau.

1.1.1) Caractéristiques de l'estérification

L'estérification est une réaction lente, limitée, athermique et réversible.

Limitée (elle n'est pas totale), on aboutit à un mélange d'acide, d'alcool, d'ester et de l'eau dans des proportions bien déterminées.

Si le mélange initial est formé de n moles d'acide éthanique et de n moles d'éthanol, le mélange final contient : $\frac{1}{3}n$ mole d'acide éthanique, $\frac{1}{3}n$ mole d'éthanol et $\frac{2}{3}n$ d'éthanoate d'éthyle, $\frac{2}{3}n$ mole d'eau.

1.1.2) Facteurs de vitesse de l'estérification

La vitesse d'estérification dépend de :

- La température : (une élévation de la température augmente la vitesse de la réaction).

- Le catalyseur : (l'addition de H_2SO_4 permet d'accélérer la réaction).

- La concentration initiale : (la vitesse d'estérification croît avec la concentration des réactifs).

1.2) Hydrolyse :

* Définition : L'hydrolyse est la réaction de l'eau sur un ester, on obtient un acide carboxylique et un alcool.

* Caractéristiques de l'hydrolyse :

L'hydrolyse est une réaction dépend lente, limitée, athermique.

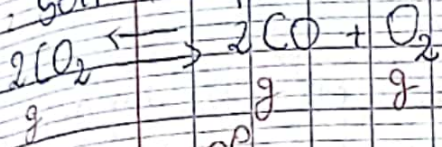
NB: Pls solides constituent une phase.

température et la pression).

si les facteurs physiques sont la température et la pression n²
 si la pression n'est pas un facteur d'équilibre (la pression n'a
 pas d'influence K sur le système n=1)

Q: nombre de phase

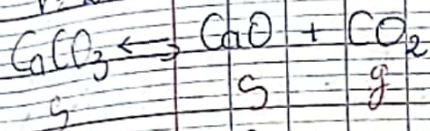
Ex: soit l'équation chimique



$$V = C + n - C_f$$

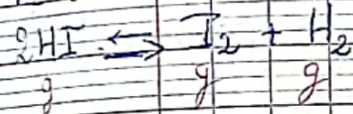
$$C = N - 1; 3 - 1 = 2; n = 2; C_f = 1$$

$$V = 2 + 2 - 1 = 3$$



$$V = C + n - C_f; C = N - 1 = 2; n = 2; C_f = 3$$

$$V = 2 + 2 - 3 = 1$$



$$V = C + n - C_f = 2 + 1 - 1 = 2$$

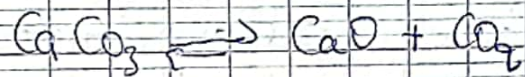
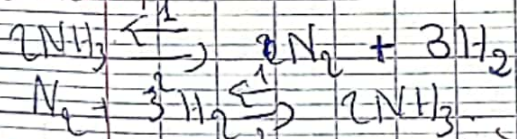
Remarque: la masse volumique

$$\rho = \frac{m}{V}$$

g l

g/l

NB: la décomposition d'une seule molécule, l'équilibre se déplace dans le sens endothermique (qui consomme de la chaleur)



NB: Variance d'un système, n varie entre 1 et 2

si n=2 alors l'équation varie C + CO₂ → 2CO g

ΔV varie 2V n=2

si n=1 alors l'équation varie pas 1 H₂ + 1 I₂ → 2 HI 2V 2V n=1
 1V + 1V 2V varie pas

g) Dans le mélange de gaz, chaque gaz exerce sur les parois une même pression que s'il était seul dans le même volume. Cette pression, appelée pression partielle d'un gaz, est le produit ou la fraction par la pression totale P de la loi de Dalton, la pression totale P est égale à la somme des pressions partielles : $P = P_A + P_B + P_C + P_D$

$$P_A = \frac{n_A}{\sum n} P ; P_B = \frac{n_B}{\sum n} P ; P_C = \frac{n_C}{\sum n} P$$

n : nombre de mole de gaz

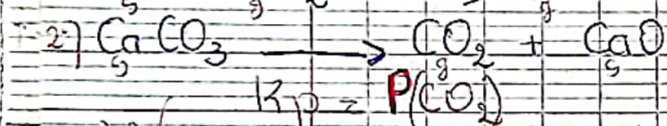
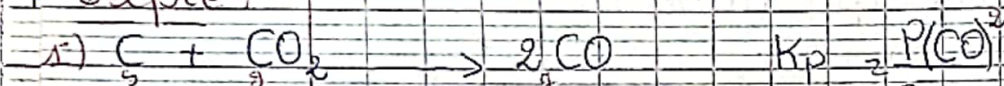
$\sum n$: Somme de nombres totales de moles à l'équilibre sont :

$$\sum n = n_A + n_B + n_C + n_D$$

4-3) Systèmes Hétérogènes

Pour un système hétérogène en équilibre chimique on applique la loi d'action des masses à la phase gazeuse sans s'occuper des phases solides ou liquides.

Exemple :



5) Variance d'un système

4.5-1) Définition :

La variance V est le nombre de paramètres intensifs indépendants qui caractérise un état d'équilibre.

Autrement dit le nombre maximum de paramètre qui peut fixer librement sans rompre l'équilibre.

5.2) Expressions :

$$V = C + n - G^p$$

$$C = N - A$$

C est le nombre de constituant indépendant

$P, C = N - A$ (N = nombre de constituant total)

n : est le nombre de facteurs physiques (les facteurs sont temp, pression, etc.)

$$[A] = \frac{P_A}{RT}; [B] = \frac{P_B}{RT}; [C] = \frac{P_C}{RT}; [D] = \frac{P_D}{RT}$$

P_A, P_B, P_C, P_D sont des pressions partielles des constituants A, B, C et D

T est la température exprimée en Kelvin

R est la constante des gaz parfaits

$$K_C = \frac{(P_C)^p}{(P_A)^m} \times \frac{(P_D)^q}{(P_B)^n} = \frac{P_C^p \times P_D^q}{P_A^m \times P_B^n} \times \frac{(RT)^m \times (RT)^n}{(RT)^p \times (RT)^q} = \frac{P_C^p \times P_D^q \times (RT)^{m+n}}{P_A^m \times P_B^n \times (RT)^{p+q}}$$

On appelle constante d'équilibre relative à la pression partielle K_P

$$K_P = \frac{P_C^p \times P_D^q}{P_A^m \times P_B^n}$$

K_P ne dépend que de la température

$$K_C = K_P \times (RT)^{(m+n)-(p+q)} \quad \text{ou} \quad K_P = K_C \times (RT)^{(p+q)-(m+n)}$$

$$\text{Puisque: } \Delta n = (p+q) - (m+n)$$

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n}; \quad \Delta n = \sum \text{Cof } P_{\text{prod}} - \sum \text{Cof } P_{\text{reactif}}$$

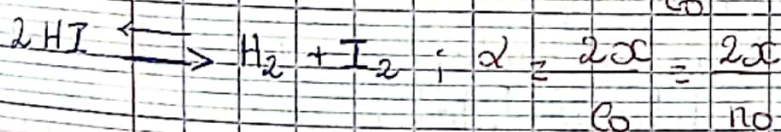
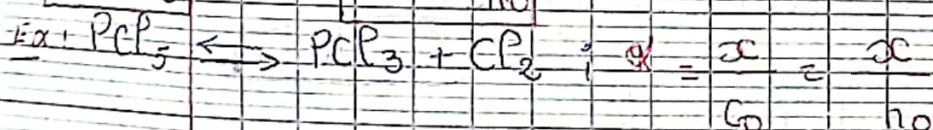
Remarque:

$$\text{Si } \Delta n = 0; K_P = K_C (RT)^0 = 1 \Rightarrow K_P = K_C$$

le coefficient de dissociation α

Le coefficient de dissociation α est le rapport du nombre de mole dissociée au nombre de mole initiale n_0

$$\alpha = \frac{x}{n_0} \quad \text{ou} \quad \alpha = \frac{x}{x_0}$$



la pression partielle

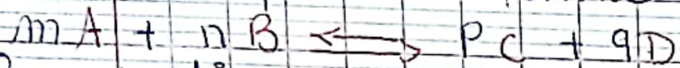
gazeux la pression n'est plus un facteur d'équilibre
la température n'est pas un facteur d'équilibre sur les réactions athermiques.

4°) Lois Quantitatives : loi d'action des masses.

4.1) lois d'action des masses relatives aux concentrations molaires

* Constante d'équilibre relative aux concentrations K_C :

Considérons l'équilibre entre les constituants A, B, C et D



Pour la réaction ① la vitesse de la réaction s'écrit :

$$V_1 = K_1 [A]^m \times [B]^n \quad (K_1 \text{ constante de vitesse})$$

Pour la réaction ② la vitesse de la réaction s'écrit :

$$V_2 = K_2 [C]^p \times [D]^q \quad (K_2 \text{ constante de vitesse})$$

A l'équilibre $V_1 = V_2$

$$K_1 [A]^m \times [B]^n = K_2 [C]^p \times [D]^q$$

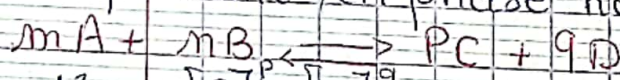
$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^p \times [D]^q}{[A]^m \times [B]^n} \quad \text{avec} \quad \frac{K_1}{K_2} = K_C$$

$$K_C = \frac{[C]^p \times [D]^q}{[A]^m \times [B]^n}$$

K_C est constante d'équilibre relative au concentration. K_C ne dépend que de la température

4.2) Lois d'action des masses aux pressions partielles K_P

Soit l'équilibre en phase homogène



$$\text{On a : } K_C = \frac{[C]^p \times [D]^q}{[A]^m \times [B]^n}$$

D'après l'équation des gaz parfaits on a :

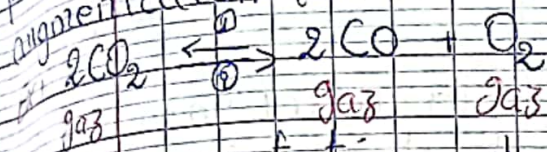
$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{n}{V} RT, \quad n = cV$$

$$P = CRT \Rightarrow C = \frac{P}{RT}$$

Si la température diminue, l'équilibre se déplace dans le sens (réaction exothermique).

2.3) Influence de la pression: loi de Le Chatelier.

à température constante, une augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens de diminution du nombre de mole gazeux et une diminution de la pression déplace l'équilibre dans le sens d'une augmentation du nombre de mole gazeux.

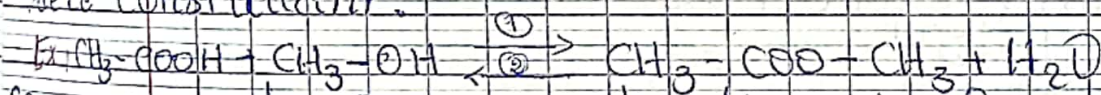


une augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution de volume dans le sens ②
une diminution de la pression déplace l'équilibre dans le sens d'une augmentation de volume dans le sens ①

NB: Dans un système hétérogène en équilibre, la variation de volume ne concerne que la phase gazeuse.

3.1) Influence de la concentration

Dans un système en équilibre chimique, une augmentation de la concentration d'un constituant déplace l'équilibre dans le sens de la disparition du constituant et une diminution de la concentration d'un constituant déplace l'équilibre dans le sens de la formation de ce constituant.



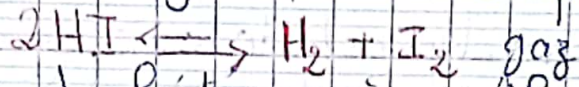
Si on augmente la concentration de l'acide, l'équilibre déplace dans le cas de la disparition de l'acide (sens ①).

Si on augmente la concentration de l'ester, l'équilibre se déplace dans le sens de la disparition de l'ester (sens ②).

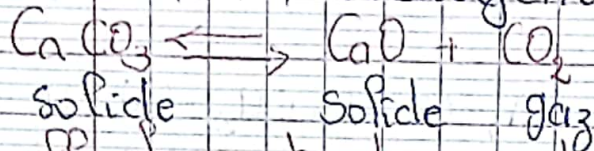
Si l'équilibre s'établit sans variation du nombre de mole

Exple 1

l'équilibre est homogène s'il ne comporte qu'une seule phase



* l'équilibre est hétérogène s'il comporte plusieurs phases



On appelle phase, toute partie homogène d'un système

- Un mélange gazeux constitue une phase.

- Chaque solide constitue une phase

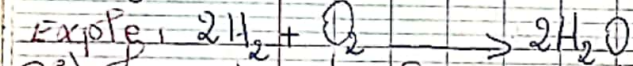
- Deux liquides non miscibles constituent deux phases

Facteurs d'équilibre :

Les facteurs d'équilibre sont : la température, la pression et les concentrations molaires.

Remarque : Equilibre métastable

Dans ce cas la réaction n'a lieu qu'en présence de catalyseur et si elle a lieu, elle est totale



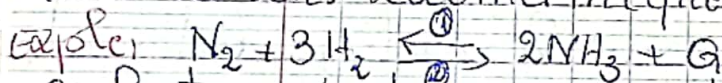
3) Lois de déplacement d'équilibre

3-1) Loi Générale : Principe de modération

Toute modification d'un facteur de l'équilibre se traduit par le déplacement de celui-ci de façon à s'opposer à la variation de ce facteur

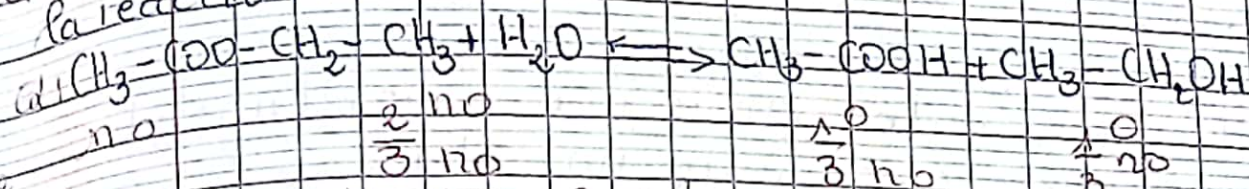
3-2) Influence de la température : loi de Van Hoff

Sous pression constante, une augmentation de la température d'un système d'équilibre réversible déplace l'équilibre dans le sens endothermique (sens qui consomme la chaleur) et une diminution de la température déplace l'équilibre dans le sens exothermique (sens qui dégage de la chaleur)



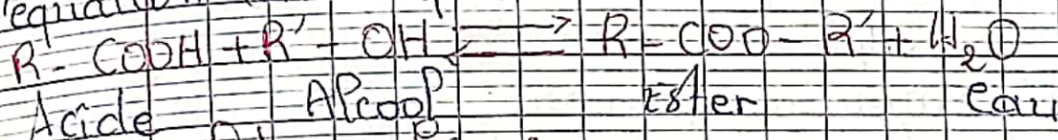
- Si la température augmente l'équilibre se déplace dans le sens 2 (réaction endothermique).

et réversible
 * Facteur de vitesse
 La vitesse de l'hydrolyse dépend de la température, des concentrations initiales et des catalyseurs, des ions H_3O^+ accélérant la réaction.



* Equilibre d'estérification / hydrolyse
 d'estérification et l'hydrolyse sont deux réactions inverses l'une de l'autre.

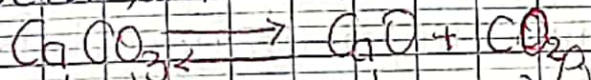
La limite commune s'effectue simultanément conduisant à un type de transformation appelée équilibre chimique. Une réaction d'équilibre chimique est traduite par une double flèche reliant les deux membres de l'équation chimique.



2° Equilibre Chimique :

2.1) Définition

On appelle équilibre chimique une transformation au cours de laquelle deux réactions inverses l'une de l'autre se produisent simultanément en se compensant.



2.2) Différents types d'équilibres chimiques

On distingue deux types d'équilibres chimiques : Equilibre réversible et équilibre métastable.

Equilibre réversible

L'équilibre est réversible lorsque la réaction se déroule dans les 2 sens.

NB : Equilibre réversible peut être homogène et hétérogène