

L'ESSENTIEL DU COURS

A/ Notion d'équilibre chimique :

* Rappel :

Les alcools aliphatiques :

- Un alcool aliphatique saturé est un composé dont la molécule ayant une chaîne carbonée ouverte et comporte le groupe hydroxyle — OH lié à un atome de carbone ne formant que des liaisons simples avec des atomes de carbone ou d'hydrogène.
- L'alcool est dit mono alcool lorsqu'il ne renferme qu'un seul groupement hydroxyde — OH.
- Un mono alcool aliphatique saturé est :
- De formule brute : $C_nH_{2n+2}O$ ou bien $C_nH_{2n+1}OH$, avec n : le nombre d'atome de carbone que renferme la molécule d'alcool.
- De masse molaire moléculaire : $M = 14n + 18$.
- Il existe trois classes d'alcool :
- Alcool primaire (I) : est un alcool dont le carbone fonctionnel est lié au moins à deux atomes d'hydrogène et de formule générale $R-CH_2-OH$, avec R : est un groupement hydrocarboné ou un atome d'hydrogène.

Exemples : CH_3-OH et CH_3-CH_2-OH .

- Alcool secondaire (II) : est un alcool dont le carbone fonctionnel est lié à un seul atome d'hydrogène et

de formule générale $\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ CH-OH \\ \diagdown \\ R' \end{array}$, avec R et R' : sont deux groupements hydrocarbonés.

Exemples : $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ CH-OH \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}$; $\begin{array}{c} CH_3-CH_2 \\ \diagup \\ CH-OH \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}$.

- Alcool tertiaire (III) : est un alcool dont le carbone fonctionnel n'est lié à aucun atome d'hydrogène et

de formule générale $\begin{array}{c} R \\ | \\ R'-C-OH \\ | \\ R'' \end{array}$, avec R , R' et R'' : sont trois groupements hydrocarbonés.

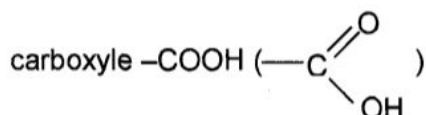
Exemples : $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$ et $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-CH_2-C-OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$.

- Pour nommer un alcool il faut numéroter la chaîne carbonée la plus longue contenant le carbone fonctionnel de telle sorte que ce dernier porte le plus petit indice, son nom est obtenu en remplaçant

le "e" final de l'alcane correspondant à cette chaîne carbonée par le suffixe "ol" précède de l'indice de position du carbone fonctionnel.

Les acides carboxyliques :

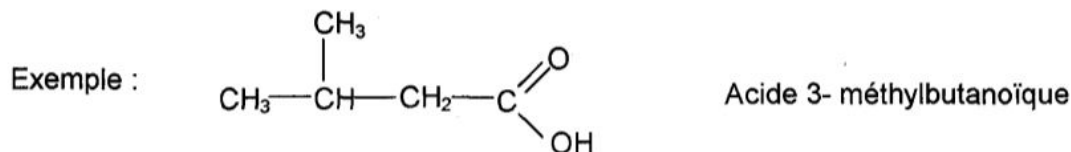
- Un monoacide carboxylique est un composé organique dont la molécule comporte un seul groupe



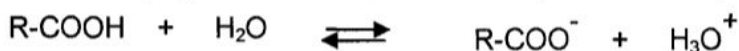
- Un acide carboxylique est :

- De formule brute : $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$
- De formule générale R-COOH ou bien $\text{R} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$
- De masse molaire : $\text{M} = 14n + 32$.

- Pour nommer un acide carboxylique il faut numéroté la chaîne carbonée la plus longue contenant le groupement fonctionnel de tel sorte que ce dernier renferme le carbone d'indice le plus petit, son nom est obtenu en remplaçant le suffixe "ol" final de l'alcool correspondant à cette chaîne carbonée par le suffixe "oïque" et en faisant précéder l'ensemble du mot acide.



- Tous les acides carboxyliques sont des acides faibles, ils s'ionisent partiellement dans l'eau.



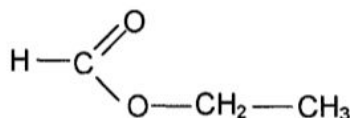
Toute solution aqueuse d'acide carboxylique R-COOH renferme les entités chimiques suivantes :

R-COOH , R-COO^- , H_3O^+ , OH^- et H_2O tel que : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} < \text{C}_\text{A}$: C_A est la concentration

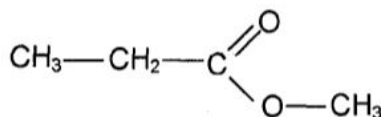
molaire de la solution aqueuse d'acide carboxylique.

Les esters :

- Formule brute de l'ester : $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.
- Formule générale de l'ester : $\text{R-COOR}'$ ou bien $\text{R} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O-R}' \end{array}$
- Masse molaire de l'ester : $\text{M} = 14n + 32$.
- Nomenclature des esters :



Méthanoate d'éthyle.



Propanoate de méthyle.

- Caractères de la réaction d'estérification :

La réaction d'estérification est une réaction lente, limitée (elle aboutit à un état d'équilibre chimique caractérisé par la coexistence des différents réactifs et produits) et athermique.

- Remarques :

- Les acides carboxyliques et les esters ayant la même formule brute sont des isomères de fonctions.

- Au cours d'une réaction d'estérification on a toujours :

$$N_{\text{(atome de carbone dans l'acide carboxylique)}} + N_{\text{(atome de carbone dans l'alcool)}} = N_{\text{(atome de carbone dans l'ester)}}$$

- La réaction entre l'ester et l'eau qui forme un acide carboxylique et de l'alcool est appelée réaction d'hydrolyse d'un ester.



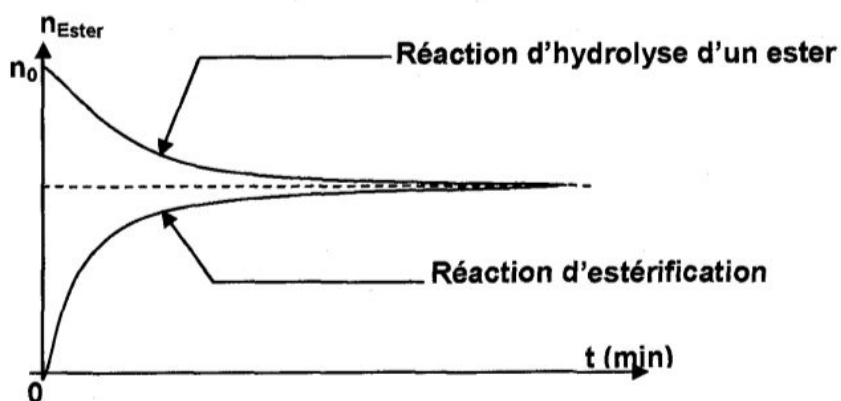
Le sens (1) est le sens de la réaction d'estérification.

Le sens (2) est le sens de la réaction d'hydrolyse de l'ester.

- La réaction d'estérification et la réaction d'hydrolyse de l'ester sont deux réactions inverses l'une de l'autre qui ont les mêmes caractères et qui peuvent être accélérées par chauffage ou en utilisant un catalyseur qui peut être l'acide sulfurique concentré.

* Remarques :

- L'étude expérimentale de la réaction d'estérification et l'hydrolyse du même ester, produit d'un mélange équimolaire d'acide carboxylique et de l'alcool (dans le cas de l'estérification) ou d'ester et de l'eau (dans le cas d'hydrolyse de l'ester) à fournir les courbes suivantes :



- Pour un mélange équimolaire d'acide et d'alcool le taux d'avancement final de la réaction d'estérification dépend de la classe de l'alcool utilisé :

- Pour un alcool primaire : $\tau_{f \text{ esterification}} = 0,67$.
- Pour un alcool secondaire : $\tau_{f \text{ esterification}} = 0,6$.
- Pour un alcool tertiaire $\tau_{f \text{ esterification}} = 0,05$.

* Un système est dit en état d'équilibre chimique si, en dehors de toute intervention du milieu extérieur, les réactifs et les produits de la réaction sont présents dans le système et leurs quantités de matière ne changent pas au cours du temps.

* A l'équilibre chimique et à l'échelle moléculaire, la vitesse d'estérification est égale à la vitesse de l'hydrolyse, on dit que le système chimique est en état d'équilibre dynamique.

* Soit l'équation : $\text{Alcool} + \text{Acide} \rightleftharpoons \text{Ester} + \text{Eau}$

On définit pour cette équation chimique la fonction des concentrations π tel que :

$$\pi_{\text{Esterification}} = \frac{[\text{Ester}][\text{Eau}]}{[\text{Alcool}][\text{Acide}]} = \frac{\frac{n_{\text{Ester}}}{V_{\text{tot}}} \frac{n_{\text{Eau}}}{V_{\text{tot}}}}{\frac{n_{\text{Alcool}}}{V_{\text{tot}}} \frac{n_{\text{Acide}}}{V_{\text{tot}}}} = \frac{n_{\text{Ester}} n_{\text{Eau}}}{n_{\text{Alcool}} n_{\text{Acide}}}$$

* A l'équilibre dynamique la fonction des concentrations π prend une valeur constante notée K appelée constante d'équilibre de la réaction d'estérification tel que :

$$K_{\text{Esterification}} = \pi_{\text{eq}} = \frac{[\text{Ester}]_{\text{eq}} [\text{Eau}]_{\text{eq}}}{[\text{Alcool}]_{\text{eq}} [\text{Acide}]_{\text{eq}}} = \frac{n_{\text{Ester})_{\text{eq}}} n_{\text{Alcool})_{\text{eq}}} \frac{n_{\text{Eau})_{\text{eq}}} n_{\text{Acide})_{\text{eq}}}$$

* Soit la réaction d'hydrolyse d'un ester :



La fonction des concentrations π associée à cette réaction :

$$\pi_{\text{Hydrolyse}} = \frac{[\text{Alcool}][\text{Acide}]}{[\text{Ester}][\text{Eau}]} = \frac{\frac{n_{\text{Alcool}}}{V_{\text{tot}}} \frac{n_{\text{Acide}}}{V_{\text{tot}}}}{\frac{n_{\text{Ester}}}{V_{\text{tot}}} \frac{n_{\text{Eau}}}{V_{\text{tot}}}} = \frac{n_{\text{Alcool}} n_{\text{Acide}}}{n_{\text{Ester}} n_{\text{Eau}}}$$

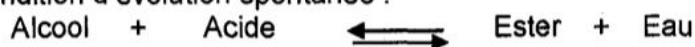
$$\text{A l'équilibre dynamique } K_{\text{Hydrolyse}} = \pi_{\text{eq}} = \frac{[\text{Alcool}]_{\text{eq}} [\text{Acide}]_{\text{eq}}}{[\text{Ester}]_{\text{eq}} [\text{Eau}]_{\text{eq}}} = \frac{n_{\text{Alcool})_{\text{eq}}} n_{\text{Ester})_{\text{eq}}} \frac{n_{\text{Acide})_{\text{eq}}} n_{\text{Eau})_{\text{eq}}}$$

* Remarques :

- $K_{\text{est}} \cdot K_{\text{hydr}} = 1$
- La constante d'équilibre K ne dépend ni de la température (réaction athermique) ni de la composition initiale.
- Pour la réaction d'estérification ou d'hydrolyse d'un ester l'eau n'est pas le solvant par suite la concentration de l'eau intervient dans l'expression de la constante d'équilibre associée.

	K_{Est}	K_{hyd}
Alcool Primaire	4	0,25
Alcool Secondaire	2,25	0,44
Alcool Tertiaire	$2,27 \cdot 10^{-3}$	440,5

* Condition d'évolution spontanée :



$$\pi = \frac{[\text{Ester}][\text{Eau}]}{[\text{Alcool}][\text{Acide}]} ; K = \pi_{\text{eq}} = \frac{[\text{Ester}]_{\text{eq}}[\text{Eau}]_{\text{eq}}}{[\text{Alcool}]_{\text{eq}}[\text{Acide}]_{\text{eq}}}$$

- Si $\pi < K$: le système évolue spontanément dans le sens d'estérification (sens direct).
- Si $\pi > K$: le système évolue spontanément dans le sens d'hydrolyse (sens inverse).
- Si $\pi = K$ le système n'évolue pas spontanément, il est en état d'équilibre dynamique.

B- Loi d'action de masse généralisée :

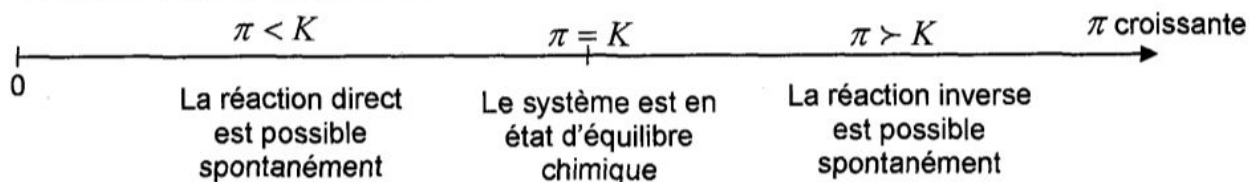
* Pour l'équation chimique suivante : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

La fonction des concentrations π associée à cette réaction $\pi = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$.

A l'équilibre dynamique, la fonction des concentrations π prend une valeur constante K appelée constante d'équilibre qui ne dépend que de la température pour les réactions énergétiques.

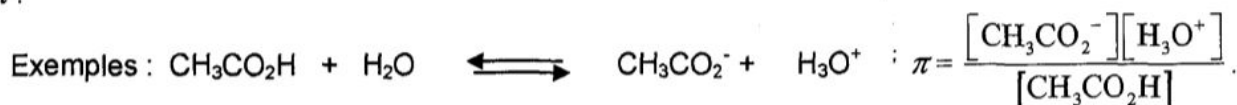
$$K = \pi_{\text{eq}} = K = \frac{[C]_{\text{eq}}^c [D]_{\text{eq}}^d}{[A]_{\text{eq}}^a [B]_{\text{eq}}^b} : \text{C'est la loi d'action de masse généralisée.}$$

* Condition d'évolution spontanée :



* Remarques :

- Sous la forme usuelle de la fonction π des concentrations on convient de ne pas figurer la concentration molaire de l'eau pure (jouant le rôle d'un solvant) et d'un solide dans l'expression de π .



- Si $K > 10^4$ alors la réaction est pratiquement totale dans le sens direct.
- Si $K < 10^{-4}$ alors la réaction est pratiquement totale dans le sens inverse.

- La constante d'équilibre ne dépend pas :

- de la composition initiale du mélange.
- de la température pour les réactions athermiques (Ex : l'estérification ou l'hydrolyse d'un ester).

C- Loi de modération :

* Les facteurs d'équilibre sont des paramètres qui influent sur le système chimique en état d'équilibre dynamique.

* Les facteurs d'équilibre sont : la température, la pression et la concentration de l'un des constituants.

* Loi de modération relative à la température :

- Pour un système fermé en état d'équilibre dynamique, à pression constante, une élévation de la température fournit la réaction endothermique.
- Pour un système fermé en état d'équilibre dynamique, à pression constante, une diminution de la température fournit la réaction exothermique.

Remarque :

La variation de la température n'a pas d'effet sur l'état d'équilibre des réactions athermiques.

* Loi de modération relative à la pression :

- Pour un système chimique fermé en état d'équilibre dynamique, à température constante, une augmentation de pression fournit la réaction qui tend à diminuer le nombre de mole du mélange gazeux.
- Pour un système chimique fermé en état d'équilibre dynamique, à température constante, une diminution de pression fournit la réaction qui tend à augmenter le nombre de mole du mélange gazeux.

* Remarque :

- La variation de la pression n'a pas d'effet sur l'état d'équilibre d'une réaction :
 - en phase solide ou liquide.
 - ou la somme des coefficients stœchiométriques des réactifs gazeux est égale à la somme des coefficients stœchiométriques des produits gazeux.

* Loi de modération relative à la concentration :

- Pour un système chimique en état d'équilibre dynamique, à pression et température constante, une augmentation de la valeur de la concentration de l'un des constituants du système fournit la réaction qui tend à diminuer cette concentration.
- Pour un système chimique en état d'équilibre dynamique, à pression et température constante, une diminution de la valeur de la concentration de l'un des constituants du système fournit la réaction qui tend à augmenter cette concentration.

* La loi de modération généralisée.

Pour un système chimique à l'état d'équilibre dynamique, une perturbation fait varier :

- Soit la température à pression constante pour un système fermé.
- Soit la pression à température constante pour un système fermé.
- Soit la concentration de l'un des constituants d'un système chimique ouvert à pression, volume et température constante.

Le système évolue dans le sens qui tend à modérer cette perturbation.