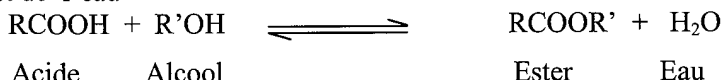


Equilibre chimique –loi d'action de masse

❖ Définitions :

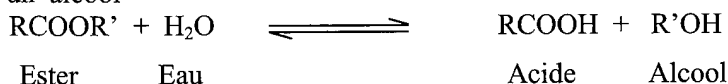
➤ Un système est dit en état d'équilibre chimique, si en dehors de toute intervention du milieu extérieur, les réactifs et les produits de la réaction coexistent dans le système et leurs quantités de matière ne changent pas.

➤ Une estérification est une réaction entre un alcool et un acide. Elle conduit à un ester et de l'eau



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



C'est une réaction lente, limitée et athermique.

❖ Equilibre estérification - hydrolyse :

➤ L'estérification et l'hydrolyse sont deux transformations chimiques l'une inverse de l'autre et elles se produisent simultanément et aboutissent à un état d'équilibre chimique qui est un équilibre dynamique.

➤ Fonction π des concentrations relative à l'estérification



$$\pi_{\text{est.}}(t) = \frac{[\text{ester}]_t \cdot [\text{eau}]_t}{[\text{acide}]_t \cdot [\text{alcool}]_t}$$

➤ A l'équilibre dynamique, la fonction π prend une valeur constante notée $K_{\text{est.}}$ (ou $\pi_{\text{éq.dyn}}$) appelée **constante d'équilibre** relative à l'estérification.

$$K_{\text{est.}} = \pi_{\text{éq.dyn}} = \frac{[\text{ester}]_{\text{éq.}} \cdot [\text{eau}]_{\text{éq.}}}{[\text{acide}]_{\text{éq.}} \cdot [\text{alcool}]_{\text{éq.}}}$$

C'est la loi d'action de masse relative à l'estérification

• K ne dépend que de la température sauf pour les réactions athermiques telle que l'estérification et l'hydrolyse

• K ne dépend pas de la composition initiale.

❖ Soit la réaction $\text{Ester} + \text{Eau} \rightleftharpoons \text{Acide} + \text{Alcool}$

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

➤ A l'équilibre dynamique, la fonction π prend une valeur constante notée K_{hyd} (ou $\pi_{\text{éq.dyn}}$) appelée **constante d'équilibre** relative à l'hydrolyse.

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

Remarque :

• $K_{\text{est.}} \cdot K_{\text{hyd.}} = 1 \Rightarrow K_{\text{hyd.}} = \frac{1}{K_{\text{est.}}}$.

• La constante d'équilibre K ne dépend pas, ni de la température (réaction athermique) ni de la composition initiale.

❖ **Conditions d'évolution spontanée :**

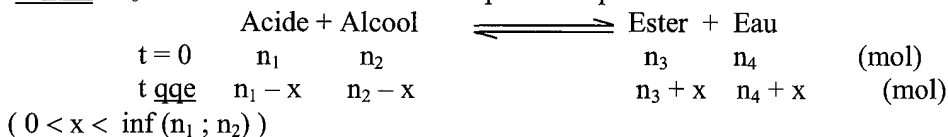
➤ **Estérification :**

Soit la réaction d'estérification $\text{Acide} + \text{Alcool} \rightleftharpoons \text{Ester} + \text{Eau}$ de constante d'équilibre K .

On considère un mélange contenant initialement $(n_{\text{ac.}})_0 = n_1$, $(n_{\text{al.}})_0 = n_2$, $(n_{\text{est.}})_0 = n_3$ et $(n_{\text{eau}})_0 = n_4$.

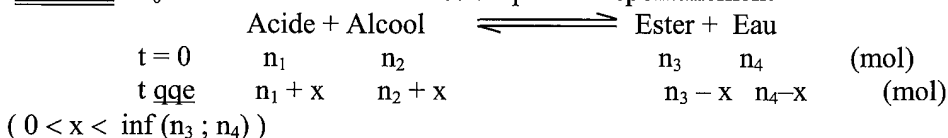
$$\text{On calcule alors } (\pi_{\text{est.}})_0 = \frac{[\text{ester}]_0 \cdot [\text{eau}]_0}{[\text{acide}]_0 \cdot [\text{alcool}]_0} = \frac{\frac{n_3}{V} \cdot \frac{n_4}{V}}{\frac{n_1}{V} \cdot \frac{n_2}{V}} = \frac{n_3 \cdot n_4}{n_1 \cdot n_2}$$

1^{er} cas : $\pi_0 < K \Rightarrow$ la réaction directe est possible spontanément



A l'éq. dyn $\pi_{\text{éq.}} = K \Rightarrow \frac{(n_3 + x) \cdot (n_4 + x)}{(n_1 - x) \cdot (n_2 - x)} = K \Rightarrow \dots$

2^{ème} cas : $\pi_0 > K \Rightarrow$ la réaction inverse est possible spontanément



A l'éq. dyn. $\pi_{\text{éq.}} = K \Rightarrow \frac{(n_3 - x) \cdot (n_4 - x)}{(n_1 + x) \cdot (n_2 + x)} = K \Rightarrow \dots$

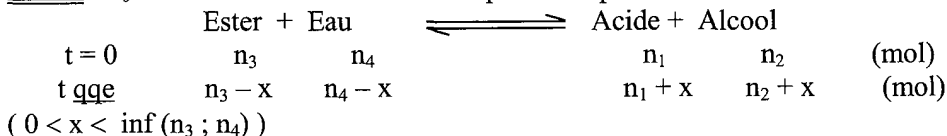
➤ **Hydrolyse:**

Soit la réaction d'hydrolyse Ester + Eau $\rightleftharpoons$ Acide + Alcool de constante d'équilibre K' .

On considère un mélange contenant initialement $(n_{\text{ac.}})_0 = n_1$, $(n_{\text{al.}})_0 = n_2$, $(n_{\text{est.}})_0 = n_3$ et $(n_{\text{eau}})_0 = n_4$.

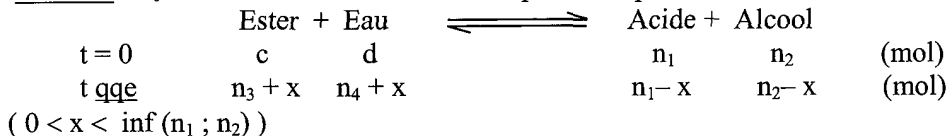
On calcule alors $\pi_0 = \frac{[\text{acide}]_0 \cdot [\text{alcool}]_0}{[\text{ester}]_0 \cdot [\text{eau}]_0} = \frac{\frac{n_1}{V} \cdot \frac{n_2}{V}}{\frac{n_3}{V} \cdot \frac{n_4}{V}} = \frac{n_1 \cdot n_2}{n_3 \cdot n_4}$.

1^{er} cas : $\pi_0 < K' \Rightarrow$ la réaction directe est possible spontanément



A l'éq. dyn. $\pi_{\text{éq.}} = K' \Rightarrow \frac{(n_1 + x) \cdot (n_2 + x)}{(n_3 - x) \cdot (n_4 - x)} = K' \Rightarrow \dots$

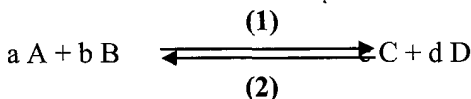
2^{ème} cas : $\pi_0 > K' \Rightarrow$ la réaction inverse est possible spontanément



A l'éq. dyn. $\pi_{\text{éq.}} = K' \Rightarrow \frac{(n_1 - x) \cdot (n_2 - x)}{(n_3 + x) \cdot (n_4 + x)} = K'$

❖ **IV- Loi d'action de masse dans le cas général**

En phase liquide, pour toute transformation aboutissant à une température donnée à un équilibre du type :



avec a, b, c, et d sont les coefficients stœchiométriques et A, B, C et D forment une seule phase aqueuse

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 $\pi_{\text{eq.dyn}}$) appelée **constante d'équilibre** qui ne dépend que de la température.

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

➤ **IV- 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**.