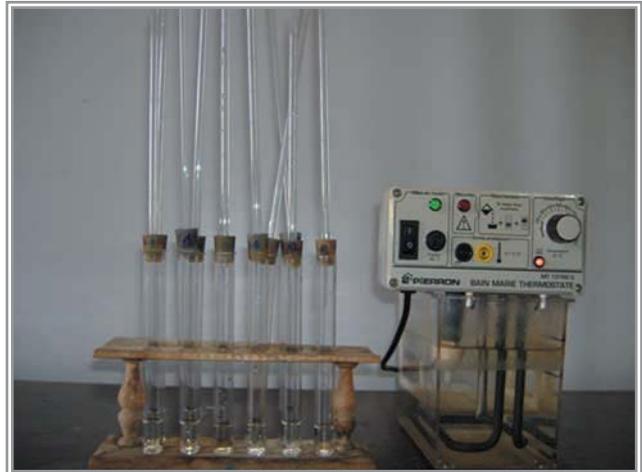
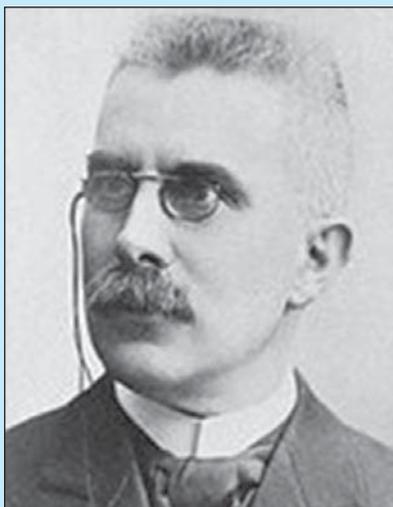


Thème N° II

EQUILIBRE CHIMIQUE



UN PEU D'HISTOIRE



Henry Louis Le Châtelier
(1850-1936)

Henry Louis Le Châtelier est un chimiste français, connu entre autres pour ses travaux sur :

- le principe de l'équilibre chimique (dit principe de Le Châtelier).
- la variation de la solubilité des sels dans une solution idéale.

Il publia environ trente communications sur ces sujets entre 1884 et 1914. Ses résultats sur les équilibres chimiques furent présentés en 1885 à l'Académie des sciences à Paris.

NAVIGUER SUR L'INTERNET

http://www.futura-sciences.com/comprendre/g/definition-esterification_719.php
<http://www.cnrs.fr/diffusion/phototheque/chimieaulyce/THEMES/organique/ester.html>
<http://pedagogie.ac-montpellier.fr:8080/disciplines/scphysique/academie/ABCDorga/Famille/ESTEYDRO.html>
<http://platon.lacitec.on.ca/~dberg/chimie/equilibr/equill1.html>
<http://www.annales.org/archives/x/chatelier.html>
http://fr.wikipedia.org/wiki/Henry_Le_Chatelier
<http://www.edunet.tn/lycées/Boussalem/ScPhy>

NOTION D'EQUILIBRE CHIMIQUE

OBJECTIFS

- 1- Reconnaître un système en état d'équilibre chimique.
- 2- Interpréter à l'échelle microscopique un équilibre chimique.
- 3- Reconnaître qu'un équilibre chimique est un équilibre dynamique.

PRÉREQUIS

- Déterminer expérimentalement l'avancement d'une réaction.
- Calculer le taux d'avancement final d'une réaction.
- Reconnaître les réactions totales et les réactions limitées.
- Vitesse instantanée d'une réaction et principaux facteurs cinétiques.
- Réaction d'estérification entre un alcool et un acide carboxylique.

PLAN

- I- Rappel
- II- Notion d'équilibre chimique
- III- Etude d'un exemple : équilibre atteint suite à une estérification ou à une hydrolyse



Les fleurs de jasmins (gras), connues pour l'essence de jasmin qui renferme l'éthanoate de benzyle, sont utilisées en parfumerie ou en ornementation.

Comment peut-on synthétiser l'éthanoate de benzyle ?

La synthèse de l'éthanoate de benzyle aboutit à un état d'équilibre chimique.

Que signifie " état d'équilibre chimique " ?

S'agit-il d'un équilibre statique ou d'un équilibre dynamique ?

I- RAPPEL

I-1 Activité

Le mélange de 50 mL d'une solution de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ de concentration molaire égale à $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ avec 50 mL d'une solution de chlorure de potassium KCl de concentration molaire égale à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ donne un précipité de masse égale à 0,62 g (Figure 1).



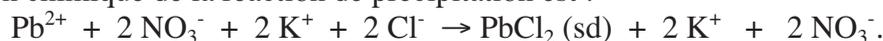
Figure 1

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de précipitation.
2. Déterminer les quantités initiales des réactifs et dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique étudié en précisant :
 - a) le réactif limitant ;
 - b) la valeur de l'avancement maximal de la réaction.
3. Déterminer la valeur de l'avancement final de la réaction ainsi que son taux d'avancement final.
4. La réaction étudiée est-elle totale ou limitée ?

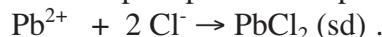
On donne : $M_{PbCl_2} = 278,2 \text{ g.mol}^{-1}$.

Solution

1. L'équation chimique de la réaction de précipitation est :



L'équation chimique de la réaction de précipitation simplifiée est :



2. a) La quantité de nitrate de plomb entièrement dissociée est:

$$n_{Pb(NO_3)_2} = 0,12 \times 50 \cdot 10^{-3} = 0,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

La quantité de nitrate de plomb entièrement dissociée est:

$$n_{KCl} = 0,2 \times 50 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Le nitrate de plomb et le chlorure de potassium sont des électrolytes forts, on a donc dans le mélange initial : $n_{Pb^{2+}} = 0,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ et $n_{Cl^-} = 10^{-2} \text{ mol}$.

Equation chimique de la réaction		$Pb^{2+} + 2 Cl^- \rightarrow PbCl_2 (sd)$		
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)		
initial	0	$0,6 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	0
intermédiaire	x	$0,6 \cdot 10^{-2} - x$	$10^{-2} - 2x$	x
final	x_f	$0,6 \cdot 10^{-2} - x_f$	$10^{-2} - 2x_f$	x_f

Comme : $\frac{n_{Pb^{2+}}}{n_{Cl^-}} = \frac{0,6 \cdot 10^{-2}}{10^{-2}} = 0,6 > \frac{\text{coefficient stoechiométrique de } Pb^{2+}}{\text{coefficient stoechiométrique de } Cl^-} = \frac{1}{2} = 0,5.$

Donc, le chlorure de potassium est le réactif limitant.

- b) La valeur de l'avancement maximal de la réaction est donc : $x_{\max} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

3. Calculons la quantité de chlorure de plomb $PbCl_2$ obtenue :

$$n_{PbCl_2} = \frac{m_{PbCl_2}}{M_{PbCl_2}} = \frac{0,62}{278,2} = 2,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Le taux d'avancement final est donc égal à $\tau_f = \frac{2,23 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} = 0,45.$

4. Le taux d'avancement final est inférieur à l'unité : la réaction est limitée.

I-2 Définitions

I-2-a Avancement maximal

L'**avancement maximal** d'une réaction chimique, noté x_{\max} , est la valeur de son avancement final x_f , si le système chimique où elle se déroule évolue jusqu'à **la disparition** du réactif **limitant**.

I-2-b Taux d'avancement final

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

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

I-2-c Réaction totale - réaction limitée

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.

II- NOTION D'EQUILIBRE CHIMIQUE

II-1-a Activité

A la date $t = 0$ s, on mélange un volume $V_1 = 50$ mL d'une solution aqueuse (S_1) de peroxydisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de concentration molaire $C_1 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$ et un volume $V_2 = 50$ mL d'une solution aqueuse (S_2) d'iodure de potassium KI de concentration molaire $C_2 = 4 \cdot 10^{-2}$ mol.L $^{-2}$. A différents instants, on effectue des prélèvements que l'on refroidit dans de la glace fondante. On dose le diiode formé par une solution titrée de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$. Les résultats de mesures ont permis de tracer la courbe $x = f(t)$ traduisant les variations de l'avancement x de la transformation en fonction du temps comme l'indique la figure 2.

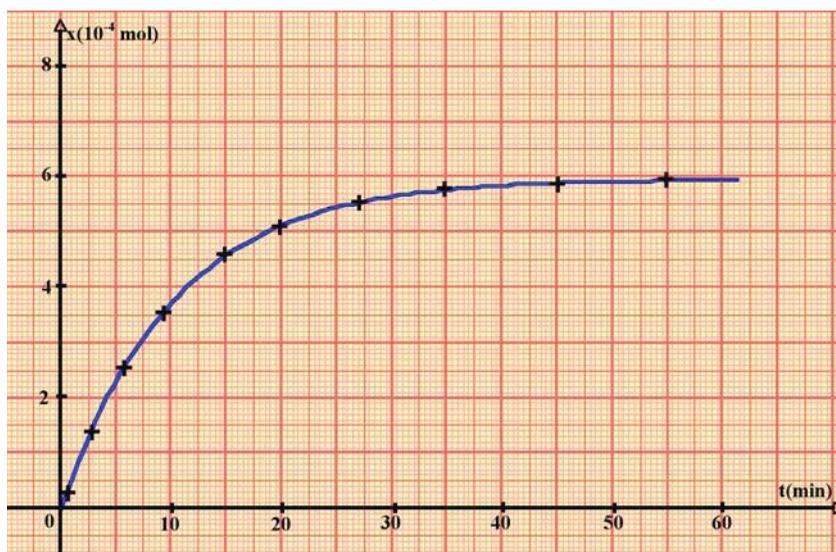
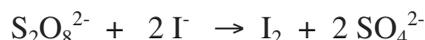


Figure 2.

1. Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
2. Déterminer:
 - a) La valeur de l'avancement final de la réaction.
 - b) La quantité maximale de diiode que l'on peut espérer obtenir.
3. Calculer le taux d'avancement final de la réaction.
4. Dire en justifiant, si la réaction étudiée est totale ou limitée.

II-1-b Interprétation

1. L'équation chimique de la réaction modélisant la transformation entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate est :



Déterminons la composition initiale du système :

$$n_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = C_1 \cdot V_1 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} ; n_0(\text{I}^-) = C_2 \cdot V_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

Le tableau descriptif d'évolution du système est :

Equation chimique de la réaction		$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{SO}_4^{2-}$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	$6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0	0
intermédiaire	x	$6 \cdot 10^{-4} - x$	$2 \cdot 10^{-3} - 2x$	x	2x
final	x_f	$6 \cdot 10^{-4} - x_f$	$2 \cdot 10^{-3} - 2x_f$	x_f	$2x_f$

2. a) La courbe de la figure 2 montre que l'avancement x de la réaction augmente progressivement au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur limite égale à $6 \cdot 10^{-4}$ mol. La composition du système reste donc invariable et, à notre échelle, le système n'évolue plus en dehors de toute intervention extérieure.

L'avancement final de la réaction est : $x_f = 6 \cdot 10^{-4}$ mol.

b) Au cours de l'évolution du système chimique et à chaque instant, on a :

$$6 \cdot 10^{-4} - x \geq 0 \text{ et } 2 \cdot 10^{-3} - 2x \geq 0 ; \text{ soit } : 0 \leq x \leq 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

La quantité maximale de I_2 qu'on espère obtenir n'est que l'avancement maximal de la réaction :

$$n(\text{I}_2)_{\text{max}} = x_{\text{max}} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

3. Le taux d'avancement final de la réaction est : $\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$.

Comme $x_f = x_{\text{max}}$, on déduit que $\tau_f = 1$.

4. Le taux d'avancement final de la réaction est égal à l'unité, le réactif limitant ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ dans cet exemple) disparaît totalement à la fin de la réaction : l'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate est **totale**.

A l'état final, la composition du mélange est :

$$n_f(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 0 \text{ mol} ; n_f(\text{I}^-) = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} ; n_f(\text{I}_2) = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} ; n_f(\text{SO}_4^{2-}) = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

II-2-a Deuxième activité

- Mettre de l'eau distillée dans un bécher et mesurer son pH, noté pH_1 (Figure 3).
- Verser de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 100 mL pour la remplir à moitié.
- Placer la fiole sur une balance électronique.
- Introduire avec précaution dans la fiole et à l'aide d'une pipette 0,60 g d'acide éthanóique pur.
- Mélanger et ajuster ensuite au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- Mesurer le pH de la solution ainsi obtenue, noté pH_2 (Figure 4).



Figure 3. Mesure du pH de l'eau distillée.

1. Y a-t-il eu une réaction entre l'acide éthanóique et l'eau ?
2. Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
3. Déterminer dans les conditions de l'expérience :
 - a. la valeur de l'avancement maximal de la réaction.
 - b. la valeur de l'avancement final de la réaction.
4. Calculer le taux d'avancement final de la réaction.
5. La réaction étudiée est-elle totale ou limitée ?



Figure 4. Mesure du pH d'une solution d'acide éthanóique.

II-2-b Interprétation

La valeur mesurée du pH de la solution d'acide éthanóique obtenue ($\text{pH}_2 = 2,90$) étant inférieure à celle de l'eau distillée ($\text{pH}_1 = 7$). La molarité en hydronium H_3O^+ a augmenté suite à l'introduction de l'acide éthanóique dans l'eau distillée. Or le volume de la solution n'a pratiquement pas varié, donc des ions hydronium H_3O^+ se sont formés au cours de la transformation chimique. Il y a eu une réaction entre l'acide éthanóique et l'eau. Il s'agit d'une réaction acido-basique. Le tableau descriptif d'évolution du système chimique est :

Equation chimique de la réaction		$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	n_0	excès	0	0
intermédiaire	x	$n_0 - x$	excès	x	x
final	x_f	$n_0 - x_f$	excès	x_f	x_f

On néglige les ions H_3O^+ provenant de l'ionisation propre de l'eau par rapport à ceux issus de l'ionisation de l'acide éthanóique.

Etat initial :

- la quantité de matière initiale d'acide éthanóique est : $n_0 = \frac{m}{M} = \frac{0,6}{60} = 0,01 \text{ mol}$.
- il y a environ 5,55 mol d'eau (volume 100 mL).

L'eau est en large excès, seul l'acide éthanoïque peut être le réactif limitant, et dans ce cas :

$$n(\text{CH}_3\text{COOH})_f = n_0 - x_{\max} = 0, \text{ donc : } x_{\max} = n_0 = 0,01 \text{ mol.}$$

Etat final :

La mesure du pH de la solution à l'état final donne : $\text{pH}_2 = 2,90$.

D'après la relation : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$, la concentration finale en ions hydronium est :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-2,9} \approx 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

La quantité d'ions hydronium à la fin de la réaction est :

$$n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V = 1,26 \cdot 10^{-3} \times 100 \cdot 10^{-3} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

D'après le tableau descriptif, l'avancement final de la réaction est : $x_f = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

Le tableau descriptif d'évolution du système sera :

Equation chimique de la réaction		$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	0,01	excès	0	0
intermédiaire	x	0,01 - x	excès	x	x
final	x_f	$0,01 - 1,26 \cdot 10^{-4}$	excès	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$

A l'état final, le système a la composition suivante :

L'eau toujours en excès.

$$n_f(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,01 - 1,26 \cdot 10^{-4} = 9,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol ;}$$

$$n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = n_f(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

On constate que l'état final est atteint alors que le réactif limitant CH_3COOH n'a pas entièrement disparu et que $x_f < x_{\max}$.

$$\text{Le taux d'avancement final est égal à : } \tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{1,26 \cdot 10^{-4}}{0,01} = 1,26 \cdot 10^{-2} < 1.$$

Le taux d'avancement final est inférieur à l'unité, la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau n'est pas totale, elle est limitée.

Dans cet exemple, la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau suggère que 1,26 % seulement des molécules CH_3COOH réagissent avec l'eau.

En est-il réellement ainsi? Si non, les ions éthanoate CH_3COO^- réagissent-ils aussi avec les ions H_3O^+ ?

II-3-a Troisième activité

A un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de $\text{pH} = 2$, ajouter 82 mg de cristaux d'éthanoate de sodium CH_3COONa (à peser à l'aide d'une balance électronique), à volume presque constant.

Après agitation et homogénéisation, noter la valeur du pH de la solution ainsi obtenue (Figure 5).



Figure 5.

II-3-b Interprétation

Nous avons vu dans la deuxième activité, que lorsque l'on met en solution de l'acide éthanoïque dans l'eau, il se produit la transformation chimique symbolisée par l'équation:



Au cours de cette transformation, il y a formation des ions hydronium et des ions éthanoate : la transformation a donc évolué dans le sens direct (1).

Après l'ajout des cristaux d'éthanoate de sodium à la solution d'acide chlorhydrique sans changement du volume, le pH du mélange a augmenté.

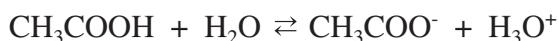
Cette augmentation de la valeur du pH est due à la diminution de la quantité d'ions H_3O^+ . Il résulte une transformation entre les ions CH_3COO^- et H_3O^+ pour produire des molécules CH_3COOH et des molécules H_2O :



Cette réaction est l'inverse de la réaction d'ionisation de l'acide éthanoïque dans l'eau (1).

Si la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau (1) est partielle, c'est parce qu'elle est limitée par la réaction inverse des ions éthanoate avec les ions hydronium (2). De même, la réaction (2) n'est pas pratiquement totale car les molécules CH_3COOH réagissent partiellement avec les molécules H_2O .

Il est plus commode de combiner ces deux équations en une seule selon :



Ainsi les deux réactions (1) et (2) se produisent **simultanément** et se limitent mutuellement jusqu'à atteindre un état **d'équilibre** où les différentes entités chimiques mises en jeu **coexistent** avec des quantités constantes. Il s'agit d'un équilibre **chimique**.

II-3-c Définition d'un état d'équilibre chimique

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.

Remarques

- a) Pour la réaction entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate, le taux d'avancement final était égal à l'unité : le réactif limitant aura disparu entièrement. En conséquence, seules quelques entités sont présentes dans le système à l'équilibre : il s'agit d'un équilibre d'un autre type appelé **équilibre statique**.
- b) Pour les réactions directe (1) et inverse (2), la composition du système à l'équilibre chimique n'est pas toujours la même. Cette composition finale **dépend** de la composition **initiale** du système. Si on change la composition initiale du mélange, on change aussi la composition finale. En effet, si dans un litre d'eau pure, on introduit 0,1 mol d'acide éthanoïque pur, à l'équilibre, la composition est :

$1,26 \cdot 10^{-3}$ mol de CH_3COO^- ; $1,26 \cdot 10^{-3}$ mol de H_3O^+ .

$9,87 \cdot 10^{-2}$ mol de CH_3COOH ; eau en excès.

Si la quantité d'acide introduite dans un litre d'eau est 0,01 mol, lorsque l'équilibre chimique est atteint, la composition du mélange dans cas est :

$4 \cdot 10^{-4}$ mol de CH_3COO^- ; $4 \cdot 10^{-4}$ mol de H_3O^+ .

$9,6 \cdot 10^{-3}$ mol de CH_3COO^- ; eau en excès.

On néglige à chaque fois la quantité d'ions H_3O^+ provenant de l'ionisation propre de l'eau devant celle issue de l'ionisation de l'acide.

II-4 Interprétation au niveau microscopique de l'équilibre chimique

Les entités chimiques présentes dans le milieu réactionnel (molécules d'acide éthanóique et eau, ions éthanoate et hydronium) sont en agitation désordonnée permanente et subissent des chocs au hasard. Lorsque les chocs sont **efficaces**, il se produit alors une transformation chimique où les réactifs se transforment en produits après la rupture de quelques liaisons et l'établissement d'autres liaisons.

Au cours des chocs efficaces, certaines molécules d'acide et d'eau subissent la réaction directe (1), pendant que certains ions éthanoate et hydronium subissent la réaction inverse (2).

Au niveau moléculaire, les deux réactions directe et inverse se produisent toujours en même temps.

A l'échelle moléculaire, on notera :

$v(1)_{\text{moléc}}$: vitesse de la réaction directe (1), qui dépend de la concentration molaire de l'acide CH_3COOH .

$v(2)_{\text{moléc}}$: vitesse de la réaction inverse (2), qui dépend de la concentration molaire des ions H_3O^+ et CH_3COO^- .

Trois cas se présentent :

Premier cas : $v(1)_{\text{moléc}} > v(2)_{\text{moléc}}$

Les ions H_3O^+ et CH_3COO^- formés par la réaction (1) sont plus nombreux que les ions CH_3COO^- et H_3O^+ disparus par la réaction inverse (2). A notre échelle (molaire ou macroscopique), c'est la réaction (1) qui se produit : la concentration molaire de l'acide diminue, $v(1)_{\text{moléc}}$ diminue, alors que la concentration molaire des ions H_3O^+ et CH_3COO^- augmente et par suite $v(2)_{\text{moléc}}$ augmente.

Deuxième cas : $v(1)_{\text{moléc}} < v(2)_{\text{moléc}}$

A notre échelle, c'est la réaction inverse (2) qui se produit spontanément. La fréquence des chocs efficaces entre les ions éthanoate et hydronium est plus grande que celle entre les molécules d'acide et d'eau: la concentration molaire des ions H_3O^+ et CH_3COO^- diminue, donc $v(2)_{\text{moléc}}$ diminue, alors que la concentration de l'acide augmente et par conséquent $v(1)_{\text{moléc}}$ augmente.

Troisième cas : $v(1)_{\text{moléc}} = v(2)_{\text{moléc}}$.

La réaction (1) fournit, par seconde, la même quantité d'ions H_3O^+ et CH_3COO^- que la réaction (2) en consomme pendant la même durée : le système est en état d'équilibre chimique et il reste dans cet état, tant qu'il n'y a pas une perturbation apportée par l'extérieur au système.

A l'état d'équilibre chimique, les deux réactions directe et inverse continuent à se produire avec la même vitesse: un tel équilibre est nommé alors "équilibre **dynamique**" (ou "équilibre statistique").

Un **équilibre chimique** est un **équilibre dynamique**. A l'échelle microscopique, la réaction directe et la réaction inverse se déroulent avec des vitesses égales.

II-5 Conclusion

Equilibre chimique	
A l'échelle macroscopique	A l'échelle microscopique
<ul style="list-style-type: none">• Aucune réaction se produit, ni la réaction directe, ni la réaction inverse.• La composition du mélange reste invariable.• La vitesse de la réaction directe ou inverse est nulle.	<ul style="list-style-type: none">• Les deux réactions se produisent en même temps et en sens inverse.• La réaction (1) fournit, par seconde, la même quantité des entités chimiques que la réaction (2) en consomme pendant la même durée.• Les deux réactions, directe et inverse, se produisent avec des vitesses égales et non nulles.

Remarques

- a) Au niveau des molécules, l'état d'un système quelconque change constamment (mouvements perpétuels des molécules, etc ...). Donc il n'existe pas d'état d'équilibre à l'échelle moléculaire.
- b) La vitesse de la réaction que nous observons (à notre échelle) est toujours égale à la différence des deux vitesses de réaction au niveau moléculaire $v(1)_{\text{moléc}}$ et $v(2)_{\text{moléc}}$:
- $$v = |v(1)_{\text{moléc}} - v(2)_{\text{moléc}}|.$$
- c) Dans le cas des réactions acide-base, l'état d'équilibre chimique est atteint très rapidement. Néanmoins, il y a d'autres réactions chimiques dont l'état d'équilibre est atteint plus au moins lentement.

III- ÉTUDE D'UN EXEMPLE : ÉQUILIBRE ATTEINT SUITE A UNE ESTÉRIFICATION OU UNE HYDROLYSE

III-1 Etude de l'estérification avec un mélange équimolaire d'acide et d'alcool

III-1-a Activité

Réaliser les activités de la fiche expérimentale.

III-1-b Interprétation

La réaction de l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ avec l'acide éthanóique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ donne de l'eau et l'ester de formule $\text{CH}_3 - \text{CO}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$. L'équation chimique de la réaction observée est :



Cette réaction est appelée réaction **d'estérification** car l'un de ses produits est un ester. Elle n'est pas instantanée car la quantité d'acide éthanoïque diminue progressivement au cours du temps. Il s'agit d'une réaction lente.

Afin de déterminer les quantités de matière initiales des réactifs on utilise l'expression de définition de la densité:

$$d_{\text{acide}} = \frac{\rho_{\text{acide}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

on peut écrire :

$$d_{\text{acide}} = \frac{m_{\text{un litre d'acide}}}{m_{\text{un litre d'eau}}}$$

$$d'où : m_{\text{un litre d'acide}} = d_{\text{acide}} \cdot m_{\text{un litre d'eau}} = 1,05 \cdot 10^3 = 1050 \text{ g.}$$

La quantité d'acide contenu dans un litre d'acide pur est :

$$n_{\text{acide}} = \frac{m_{\text{acide}}}{M_{\text{acide}}} = \frac{1050}{60} = 17,5 \text{ mol.}$$

La quantité d'acide contenu dans un volume de 32,3 mL de mélange réalisé au cours de l'activité expérimentale est égale à :

$$n_{\text{acide}} = \frac{16,0 \times 17,5}{10^3} = 28,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Donc dans 2 mL de mélange (dans chaque tube à essai) on a :

$$n_{\text{acide}} = \frac{28 \times 10^{-2} \times 2}{32,3} = 17,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Un raisonnement similaire nous permet de calculer la quantité d'alcool contenu dans 2 mL de mélange :

$$n_{\text{alcool}} = \frac{16,3 \times 790 \times 2}{32,3 \times 46 \times 10^3} = 17,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

En conséquence, on a : $n(\text{Acide})_0 = n(\text{Alcool})_0 = 17,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$

En utilisant le tableau descriptif d'évolution du système, on peut donner sa composition molaire à l'état initial et à l'état final :

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{HOCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	$17,3 \cdot 10^{-3}$	$17,3 \cdot 10^{-3}$	0	0
intermédiaire	x	$17,3 \cdot 10^{-3} - x$	$17,3 \cdot 10^{-3} - x$	x	x
final	x_f	$17,3 \cdot 10^{-3} - x_f$	$17,3 \cdot 10^{-3} - x_f$	x_f	x_f

La quantité d'acide qui n'a pas réagi à chaque instant est déterminée au moyen d'un dosage par la soude. Au moment du dosage, on a ajouté de l'eau distillée glacée pour ralentir fortement la réaction d'estérification car celle-ci est très lente à la température ambiante.

Compte tenu du volume V_{Bo} de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire C_B ajouté pour atteindre l'équivalence dans le dosage du contenu du tube N°0 et du volume V_B de la solution de soude ayant servi au dosage de la quantité d'acide présente à l'instant t dans chacun des autres tubes, la quantité d'acide éthanoïque transformée est :

$$n(\text{acide})_{\text{disparu}} = (V_{Bo} - V_B) \cdot C_B = x$$

Les résultats de l'activité expérimentale sont consignés dans le tableau 1. Ils permettent de calculer la quantité d'acide restante à chaque instant t (tab. 2) et l'avancement x de la réaction (tab. 3) :

Tubes n°	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80
V_{NaOH} (mL)	17,3	14,8	12,7	11,3	9,9	9,1	8,2	7,1	6,4	5,8	5,8	5,8

Tableau 1. Résultats des dosages de l'acide par la soude.

Tubes n°	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80
$n(\text{CH}_3\text{COOH})$ (mmol)	17,3	14,8	12,7	11,3	9,9	9,1	8,2	7,1	6,4	5,8	5,8	5,8

Tableau 2. Quantité d'acide restante à chaque instant.

Tubes n°	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80
x (mmol)	0	2,5	4,6	6,0	7,4	8,2	9,1	10,2	10,9	11,5	11,5	11,5

Tableau 3. Avancement de la réaction au cours du temps.

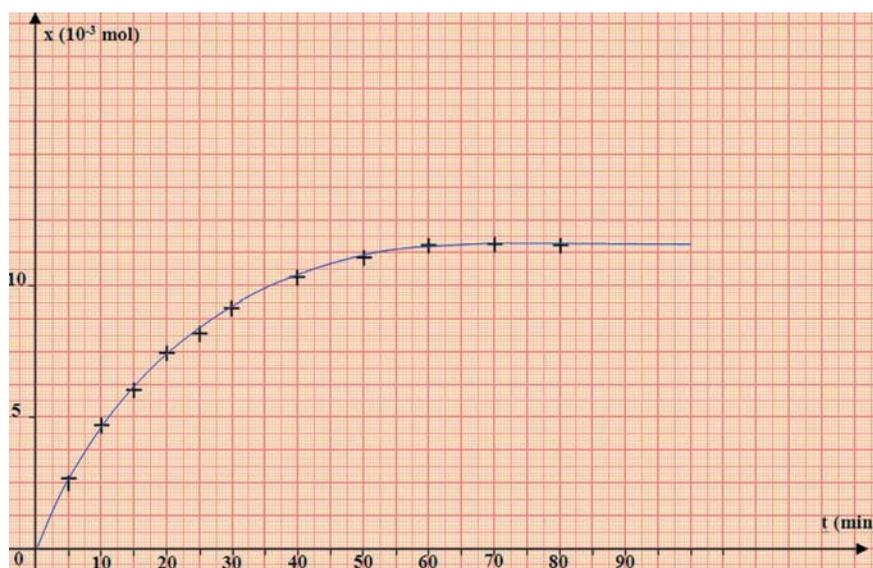


Figure 6. Variation de l'avancement de la réaction d'estérification entre l'acide éthanoïque et l'éthanol au cours du temps.

La courbe qui donne la variation de l'avancement de la réaction au cours du temps (**fig.6**) montre que x tend vers une limite au bout d'une soixantaine de minutes environ. A partir de ce temps la composition du système ne change plus. La réaction (2) s'arrête, le système n'évolue plus. Comme les quantités initiales des réactifs sont égales, la valeur de l'avancement maximal de la réaction sera : $x_{\max} = 17,3 \cdot 10^{-3}$ mol.

D'après la courbe de la figure 6, l'avancement final de la réaction est $x_f = 11,5 \cdot 10^{-3}$ mol.

La valeur de l'avancement final conduit à déterminer la composition finale du système chimique étudié :

$$n(\text{acide})_f = n(\text{alcool})_f = 17,3 \cdot 10^{-3} - x_f = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol};$$

$$n(\text{ester})_f = n(\text{eau})_f = x_f = 11,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

Le taux d'avancement final est égal à : $\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{11,5 \cdot 10^{-3}}{17,3 \cdot 10^{-3}} = 0,66 < 1$.

$\tau_f < 1$: la réaction d'estérification est limitée. A l'état final, les quatre constituants du mélange (acide, alcool, ester et eau) coexistent avec des quantités de matière constantes. Aucun réactif ne disparaît entièrement.

A quoi est dû ce caractère limité de l'estérification ?

III-2 Etude de l'hydrolyse d'un ester avec des mélanges équimolaires d'ester et d'eau

III-2-a Activité

L'étude expérimentale est conduite de manière analogue à celle de l'estérification mais on part de mélanges équimolaires d'ester et d'eau : $17,3 \cdot 10^{-3}$ mol d'ester et autant d'eau.

On dose par la soude, l'acide éthanoïque formé à différents instants t ce qui nous permet de déterminer la composition du système à chaque instant.

III-2-b Interprétation

L'équation chimique de la réaction observée est :



Cette réaction n'est pas instantanée car la quantité d'acide éthanoïque augmente progressivement au cours du temps. Il s'agit d'une réaction lente.

En utilisant le tableau descriptif de l'évolution du système, on peut donner la composition du système à l'état initial et à l'état final :

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{HOCH}_2\text{CH}_3$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	$17,3 \cdot 10^{-3}$	$17,3 \cdot 10^{-3}$	0	0
intermédiaire	x	$17,3 \cdot 10^{-3} - x$	$17,3 \cdot 10^{-3} - x$	x	x
final	x_f	$17,3 \cdot 10^{-3} - x_f$	$17,3 \cdot 10^{-3} - x_f$	x_f	x_f

L'expérience montre que l'avancement final x_f de la réaction est égal à $5,8 \cdot 10^{-3}$ mol. Cette valeur permet de calculer la composition finale du système chimique étudié :

$$\begin{aligned} n(\text{acide})_f &= n(\text{alcool})_f = x_f = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}; \\ n(\text{ester})_f &= n(\text{eau})_f = 17,3 \cdot 10^{-3} - x_f = 11,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Comme la valeur de l'avancement maximal x_{max} est égale à $17,3 \cdot 10^{-3}$ mol.

Le taux d'avancement final de l'hydrolyse est :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{5,8 \cdot 10^{-3}}{17,3 \cdot 10^{-3}} = 0,33 < 1.$$

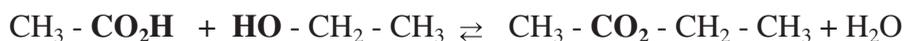
$\tau_f < 1$: à l'état final, aucun des deux réactifs, ester et eau, ne disparaît entièrement. L'état final est caractérisé par la coexistence de l'ester, de l'eau, d'acide et d'alcool, avec des quantités de matière constantes et identiques à celles obtenues par l'estérification.

III-3 Equilibre estérification - hydrolyse

La réaction d'estérification et la réaction d'hydrolyse sont deux réactions **inverses** l'une de l'autre. Ces deux réactions **se limitent mutuellement** puisque l'ester et l'eau formés par la réaction d'estérification sont consommés par la réaction d'hydrolyse. Inversement, l'acide et l'alcool résultant de la réaction d'hydrolyse sont consommés par la réaction d'estérification.

Le système aboutit à un **état d'équilibre** chimique où les quatre constituants : acide, alcool, ester et eau coexistent avec des proportions qui n'évoluent plus macroscopiquement au cours du temps.

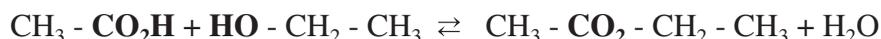
On peut donc représenter ces deux réactions par une équation chimique écrite avec une double flèche :



A l'échelle microscopique, les deux réactions estérification et hydrolyse se produisent en même temps, en sens inverse avec deux vitesses différentes. Lorsque les deux vitesses s'égalisent, l'équilibre chimique est atteint et les deux réactions continuent à se produire avec la même vitesse: l'équilibre chimique est alors un équilibre **dynamique**.

Remarques

1) Pour l'exemple précédent :



Chacune des deux réactions est symbolisée par une flèche et se produit ou ne se produit pas selon les conditions expérimentales (nature et quantité des réactifs, etc..).

La réaction de gauche à droite est la réaction **directe**, on peut la représenter par **(+1)** ou **(1)**.

La réaction de droite à gauche est la réaction **inverse**, on peut la représenter par **(-1)**.

2) En l'absence d'indication contraire, on lit une équation chimique de gauche à droite (réaction directe).

3) Il est incorrect de dire que l'hydrolyse est la "réaction indirecte" par rapport à l'estérification. En effet, soit un passage de M en N; le passage inverse est le passage de N en M (en suivant le même chemin mais à l'envers). Un chemin indirect fait passer le système de N en M en faisant un détour selon un chemin différent de celui correspondant au passage de M vers N.

Exercice d'entraînement

1. On étudie expérimentalement la cinétique de la formation d'un ester à partir d'**acide éthanoïque** et d'**éthanol**.

Ecrire l'équation de la réaction associée à la transformation chimique mise en jeu.

2. On réalise un mélange équimolaire d'acide et d'alcool en mélangeant à froid un volume $V_1 = 48,0 \text{ mL}$ d'acide éthanoïque pur et un volume V_2 d'éthanol pur.

Déterminer le nombre initial n_0 d'acide et le volume V_2 d'alcool utilisé.

3. A l'aide d'une pipette jaugée, on prélève 10 fois un volume $V_0 = 5 \text{ mL}$ du mélange réactionnel homogénéisé, que l'on introduit dans 10 tubes numérotés de 1 à 10. Dans les tubes numérotés de 2 à 10, on ajoute 4 gouttes d'acide sulfurique, on les scelle et on les plonge simultanément dans l'eau bouillante. On retire successivement les tubes scellés au bout de temps égaux à 5 min, 10 min, A peine sortis de l'eau bouillante, les tubes sont plongés dans l'eau glacée.

a) Quelle est la raison des opérations suivantes :

- > on plonge les tubes dans de l'eau bouillante;
- > on plonge les tubes dans de l'eau glacée.

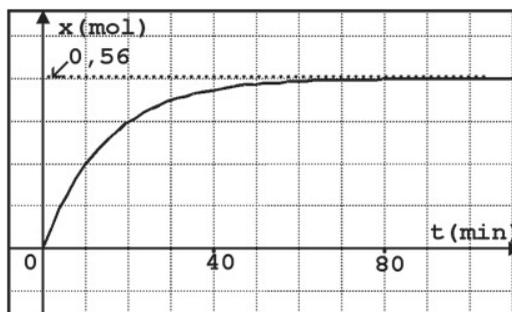
b) Préciser, en justifiant, si le déclenchement du chronomètre ($t = 0 \text{ s}$) se fait lorsqu'on :

- > réalise le mélange d'acide et d'alcool;
- > plonge les tubes dans l'eau glacée;
- > plonge les tubes dans l'eau bouillante.

4. Afin de connaître la composition du système chimique dans les prises d'essais, on procède à un dosage de l'acide restant dans chaque prise par titrage avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B = 2 \text{ mol.L}^{-1}$, en présence d'un indicateur coloré approprié. Le dosage du contenu du tube n°1 sert à déterminer la quantité d'acide initialement présent.

Quel volume V_{B0} de la solution de soude faut-il verser à l'équivalence dans le tube n°1?

5. Les résultats de mesures ont permis de tracer la courbe ci-contre, traduisant les variations de l'avancement x de la réaction en fonction du temps.



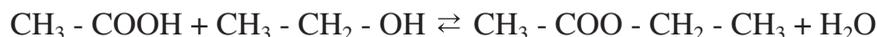
- Déterminer la composition du mélange à l'équilibre.
- Calculer le taux d'avancement final de réaction et déduire s'il s'agit d'une réaction totale ou limitée.
- Déterminer, lorsque le système est en état d'équilibre le rapport :

$$K = \frac{[\text{ester}]_{\text{éq}} \cdot [\text{eau}]_{\text{éq}}}{[\text{acide}]_{\text{éq}} \cdot [\text{alcool}]_{\text{éq}}}$$

On donne : masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : H = 1 ; O = 16 ; C = 12.
masse volumique : $\rho(\text{acide}) = 1,05 \text{ g.mL}^{-1}$; $\rho(\text{alcool}) = 0,79 \text{ g.mL}^{-1}$.

Solution

1. L'équation de la réaction associée à la transformation chimique s'écrit :



2. L'acide éthanoïque étant pur, la masse volumique d'acide est donnée par la relation :

$$\rho(\text{acide}) = \frac{m(\text{acide})}{V(\text{acide})}, \text{ or la quantité de matière } n_0 \text{ d'acide est : } n_0 = \frac{m(\text{acide})}{M(\text{acide})}.$$

D'après ces deux relations, on peut déduire :

$$n_0 = \frac{\rho(\text{acide}) \cdot V_1}{M(\text{acide})}; n_0 = 0,84 \text{ mol.}$$

Le mélange étant équimolaire, le volume d'alcool pur utilisé sera :

$$V_2 = \frac{n_0 \cdot M(\text{alcool})}{\rho(\text{alcool})}; V_2 = 49 \text{ mL.}$$

3. a) la réaction d'estérification est lente, l'augmentation de la température rend la réaction plus rapide.

Les tubes sont placés dans de l'eau glacée pour diminuer brusquement la température (une trempe ou blocage cinétique), et par suite stopper la réaction d'estérification au cours du dosage.

b) A température ambiante, l'estérification est une réaction très lente. La formation d'ester commence pratiquement lorsqu'on plonge les tubes à essais dans de l'eau bouillante, cet instant coïncide donc avec l'état initial de réaction ($t = 0$ s).

4. Le tube n°1 contient n_{01} mol d'acide :

$$V_{01} = \frac{n_0}{V_1 + V_2} \cdot V_0 ; n_{01} = 4,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

A l'équivalence, la quantité d'acide initialement présente dans le tube à essai est égale à la quantité de base ajoutée :

$$n_{01} = n_B ; n_{01} = C_B \cdot V_{B0}, \text{ ce qui donne : } V_{B0} = 21,6 \text{ mL.}$$

5. a) Le tableau descriptif d'évolution du système est :

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	0,84	0,84	0	0
intermédiaire	x	0,84 - x	0,84 - x	x	x
final	x_f	0,84 - x_f	0,84 - x_f	x_f	x_f

D'après la courbe, on déduit facilement la valeur de l'avancement final de la réaction :

$x_f = 0,56$ mol. La composition du mélange à l'équilibre dynamique, et en s'aidant du tableau descriptif de l'avancement sera :

$n_f(\text{ester}) = 0,56$ mol; $n_f(\text{eau}) = 0,56$ mol; $n_f(\text{acide}) = 0,28$ mol ; $n_f(\text{alcool}) = 0,28$ mol.

b) Si la réaction était totale, le réactif limitant disparaît à la fin de la réaction, comme le mélange est équimolaire, l'avancement maximal de la réaction est tel que :

$$0,84 - x_{\text{max}} = 0, \text{ soit } x_{\text{max}} = 0,84 \text{ mol.}$$

Le taux d'avancement final de la réaction est alors : $\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$; $\tau_f \approx 0,67$.

$\tau_f < 1$: les quatre entités chimiques (alcool, acide, ester et eau) coexistent dans le mélange et avec des quantités de matière qui demeurent constantes. Le système se trouve dans un état d'équilibre dynamique: la réaction d'estérification est limitée.

$$c) K = \frac{[\text{ester}]_{\text{éq}} \cdot [\text{eau}]_{\text{éq}}}{[\text{acide}]_{\text{éq}} \cdot [\text{alcool}]_{\text{éq}}} ; K = \frac{\frac{n(\text{ester})_{\text{éq}}}{V} \cdot \frac{n(\text{eau})_{\text{éq}}}{V}}{\frac{n(\text{acide})_{\text{éq}}}{V} \cdot \frac{n(\text{alcool})_{\text{éq}}}{V}}$$

Après simplification par le volume, et en exprimant les quantités de matière en fonction de l'avancement final x_f de la réaction, l'expression de ce rapport devient :

$$K = \frac{x_f^2}{(0,84 - x_f)^2}, \text{ soit } K = 4.$$

FICHE EXPERIMENTALE

I- OBJECTIF

Etudier quantitativement la réaction d'estérification.

II- EXPERIENCE A REALISER

Tout le matériel utilisé dans cette expérience doit être propre et sec. Seul l'erenmeyer servant aux dosages peut être humide (eau distillée).

Préparer dans un erlenmeyer propre et sec un mélange homogène formé de 16,0 mL d'acide éthanoïque pur $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ($d = 1,05$) et de 16,3 mL d'éthanol pur $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($d = 0,79$).

A l'aide d'une pipette munie d'une propipette, ajouter au mélange 10 gouttes d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration égale à $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et homogénéiser le contenu de l'erenmeyer. A l'aide d'une pipette ou d'une burette, verser des échantillons de 2 mL de la solution obtenue dans des tubes à essai numérotés de 0 à 11 équipés d'un réfrigérant à air.

Placer les tubes numérotés de 1 à 11 dans un bain marie d'eau bouillante et noter l'heure au moment de la mise dans le bain-marie : c'est l'instant initial.

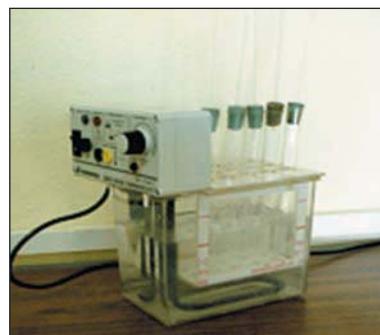
Après des intervalles de temps variés (de l'ordre de 3 à 5 minutes au début, 10 à 15 minutes ensuite) sortir un tube du bain-marie, lui ajouter quelques mL d'eau distillée glacée et verser son contenu dans l'erenmeyer du dosage. Rincer deux fois le tube avec un peu d'eau distillée et joindre les eaux de rinçage au contenu de l'erenmeyer. Ajouter une ou deux gouttes de phénol phtaléine et doser l'acide éthanoïque contenu dans l'échantillon par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration égale à $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Utiliser le tube 0 pour déterminer le volume de la solution d'hydroxyde de sodium nécessaire pour neutraliser l'acide éthanoïque et l'acide sulfurique de départ.

On note par V_B le volume de la solution basique versé pour atteindre l'équivalence.

Consigner les résultats dans le tableau suivant :

Tubes n°	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80
V_B (mL)												



III- TRAVAIL A EFFECTUER

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction d'estérification.
2. Déterminer les quantités initiales des deux réactifs et montrer qu'elles sont égales.
3. Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique étudié.
4. Calculer l'avancement de la réaction à chaque instant
5. Tracer la courbe $x = f(t)$.
6. Déterminer graphiquement la valeur de l'avancement final de la réaction.
7. Calculer la valeur de l'avancement maximal de la réaction
8. Comparer les valeurs de l'avancement maximal et de l'avancement final de la réaction.
9. La réaction étudiée est-elle totale ou limitée ?

EXERCICE RESOLU

Enoncé

Le salicylate de méthyle $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{CH}_3$ est utilisé en parfumerie et comme arôme alimentaire sous le nom d'essence de Wintergreen. On le prépare à partir d'acide salicylique et de méthanol. Pour cela on introduit dans un ballon équipé d'un réfrigérant à eau vertical ascendant; 0,20 mol d'acide salicylique, 60 mL de méthanol et 2 mL d'acide sulfurique de concentration égale à $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le mélange est chauffé à reflux pendant une heure et demie environ. A la fin de la réaction, on récupère une masse de 21,0 g d'essence de Wintergreen.

1. Ecrire la formule semi développée du méthanol et celle de l'acide salicylique.
2. Ecrire l'équation chimique de la réaction d'estérification.
3. Pourquoi a-t-on chauffé le mélange ?
4. Quel est le rôle joué par l'acide sulfurique ?
5. Montrer que la quantité d'éthanol à l'état initial est égale à 1,48 mol.
6. Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système.
7. Montrer que la quantité de l'ester à l'état final est égale à 0,138 mol. Que représente cette quantité de matière ?
8. Quelle serait la quantité maximale de l'ester?
9. Déterminer le taux d'avancement final de la réaction d'estérification.

Données : Les masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont :
 $M(\text{méthanol}) = 32$; $M(\text{acide salicylique}) = 138$; $M(\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{CH}_3) = 152$.
 Les densités sont : $d(\text{méthanol}) = 0,79$; $d(\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{CH}_3) = 1,18$.

Solution

Méthode et conseils de résolutions	Solution
<p>♦ La formule générale d'un ester est de la forme $\text{R-CO}_2\text{R}'$ si l'alcool utilisé a pour formule $\text{R}'\text{OH}$.</p> <p>♦ L'équation chimique de la réaction d'estérification est:</p> $\text{RCO}_2\text{H} + \text{R}'\text{OH} \rightleftharpoons \text{RCO}_2\text{R}' + \text{H}_2\text{O}.$ <p>♦ Pour augmenter la vitesse d'une réaction, on peut chauffer le mélange ou lui ajouter un catalyseur.</p>	<p>1. La formule semi-développée du méthanol est CH_3OH. La formule semi-développée de l'acide salicylique se déduit de celle de l'ester correspondant. Comme la formule de l'ester est $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{CH}_3$, la formule de l'acide salicylique est $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}$.</p> <p>2. L'équation chimique de la réaction d'estérification est :</p> $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}.$ <p>3. La réaction d'estérification est lente à température ambiante, pour l'accélérer on peut augmenter la température.</p> <p>4. L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur, il permet d'augmenter aussi la vitesse de la réaction.</p> <p>5. Calculons la quantité de méthanol à l'état initial.</p>

♦ Ecrire l'expression de définition de la densité d'un liquide.

♦ Ecrire sous l'équation de la réaction la composition du système à l'état initial et à un instant quelconque.

♦ Une réaction est totale si elle s'arrête par épuisement du réactif qui n'est pas en excès.

♦ Appliquer la définition du taux d'avancement final.

D'après l'expression de définition de la densité, on a :

$$d = \frac{\rho_{\text{méthanol}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

on peut écrire :

$$d_{\text{méthanol}} = \frac{m_{\text{un litre de méthanol}}}{m_{\text{un litre d'eau}}}$$

d'où :

$$m_{\text{un litre de méthanol}} = d_{\text{méthanol}} \cdot m_{\text{un litre d'eau}} = 0,79 \cdot 10^3 = 790 \text{ g} .$$

La quantité de méthanol contenu dans un litre est :

$$n_{\text{méthanol}} = \frac{m_{\text{méthanol}}}{M_{\text{méthanol}}} = \frac{790}{32} = 24,69 \text{ mol} .$$

La quantité de méthanol contenu dans 60 mL est:

$$n_{\text{méthanol}} = \frac{24,69 \times 60}{1000} = 1,48 \text{ mol} .$$

6. Soit x l'avancement de la réaction. Le tableau descriptif de l'évolution du système est :

Equation chimique		$\text{RCO}_2\text{H} + \text{R}'\text{-OH} \rightleftharpoons \text{RCO}_2\text{R}' + \text{H}_2\text{O}$			
Etat	Avancement	Quantité de matière (mol)			
Initial	0	0,20	1,48	0	0
Intermédiaire	x	$0,20 - x$	$1,48 - x$	x	x

7. La quantité d'ester est :

$$n_{\text{ester}} = \frac{m_{\text{ester}}}{M_{\text{ester}}} = \frac{21}{152} = 0,138 \text{ mol} .$$

Cette quantité de matière est égale à la valeur de l'avancement final x_f : $x_f = 0,138 \text{ mol}$.

8. Le réactif limitant est l'acide salicylique car :

- la réaction d'estérification se produit mol à mol ;
- la quantité d'acide salicylique est inférieure à celle du méthanol.

A l'équilibre la quantité maximale de l'ester est tel que :

$$0,20 - x_{\text{max}} = 0 \text{ mol} .$$

$$\text{D'où : } x_{\text{max}} = 0,20 \text{ mol} .$$

9. Le taux d'avancement final est donc égal à :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{0,138}{0,20} = 0,69 .$$

L'ESSENTIEL DU COURS

- 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**.
- Un équilibre chimique est un équilibre dynamique. A l'échelle microscopique, la réaction directe et la réaction inverse se déroulent avec des vitesses égales :

$$v(\mathbf{1})_{\text{moléc}} = v(-\mathbf{1})_{\text{moléc}} \neq \mathbf{0}.$$

ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

LA PHEROMONE D'ALARME DES ABEILLES

Les abeilles surfent les fleurs pour extraire le pollen et d'autres substances tel que la phéromone d'alarme qui permet le regroupement et l'orientation des abeilles.

La phéromone d'alarme des abeilles est un ester: l'éthanoate de 3-methylbutyle.

Les glandes mandibulaires des abeilles sont le siège d'émission de la phéromone d'alarme.

Les abeilles qui paraissent beaucoup plus simples que les oiseaux, possèdent des qualités tout aussi étonnantes, dans le domaine de l'orientation. Non seulement elles sont des as de l'orientation, mais en plus elles possèdent une capacité de communication incroyable pour un être aussi minuscule.

Toutes les informations essentielles à l'organisation de la ruche proviennent des odeurs des phéromones émises par la reine mais aussi par les ouvrières. Il s'agit de substances messagères qui circulent de l'une à l'autre par la bouche et les antennes et dans lesquelles elles puisent toutes les informations. Les phéromones servent par exemple à identifier les lieux de localisation de la ruche, à repérer des sources de nectar, des lieux d'essaimage de la reine par les faux bourdons lors du vol nuptial, à émettre des signaux d'alarme, à contrôler les réserves de nourriture, à équilibrer la population en régulant la ponte de la reine, à maintenir en permanence la température et l'humidité idéales au sein de la ruche, etc.



Questions

1. Chercher la définition d'une phéromone.
2. Donner la formule de la phéromone d'alarme des abeilles.
3. Ecrire l'équation de la réaction qui permet de préparer cette phéromone au laboratoire.
4. Cette réaction conduit-elle à un équilibre chimique ?

EXERCICES D'ÉVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

1. A l'équilibre chimique et à notre échelle, la vitesse de réaction est :
 - a) maximale ;
 - b) quelconque ;
 - c) nulle.
2. Un système chimique est dans un état d'équilibre chimique lorsqu'il :
 - a) contient tous les réactifs et tous les produits en concentrations constantes au cours du temps;
 - b) ne contient que quelques entités parmi celles qui sont écrites dans l'équation chimique;
 - c) contient seulement les produits.
3. À l'équilibre chimique et à l'échelle moléculaire les vitesses des réactions d'estérification et d'hydrolyse sont:
 - a) différentes ;
 - b) égales ;
 - c) nulles.

Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

1. Un système contenant, à 60°C, des proportions quelconques d'alcool et d'acide carboxylique est toujours en état d'équilibre.
2. En partant de mélanges équimolaires d'acide et d'alcool, on obtient une réaction d'estérification totale.
3. La composition du système à l'équilibre dynamique ne dépend pas de la composition du système à l'état initial.
4. Un système est dit en état d'équilibre si ses caractéristiques macroscopiques restent constantes, au cours du temps, en dehors de toute intervention du milieu extérieur
5. Pour un système en état d'équilibre chimique, la réaction directe et la réaction inverse continuent à se produire à l'échelle moléculaire avec la même vitesse.

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

1. A 25°C, on réalise un mélange équimolaire formé de 0,03 mol de HCOO⁻ et 0,03 mol de CH₃COOH.

L'équation chimique de la réaction acide-base modélisant la transformation s'écrit :



Sachant que le taux d'avancement final de la réaction vaut : $\tau_{f1} = 0,27$, déterminer la composition du mélange à l'équilibre dynamique.

2. A la même température, on mélange 0,03 mol de HCOO⁻ et 0,09 mol de CH₃COOH. A l'équilibre, il se forme $1,29 \cdot 10^{-2}$ mol de HCOOH.

- Calculer le taux d'avancement final τ_{f2} de la réaction.
- Comparer τ_{f1} et τ_{f2} .
- la composition initiale du mélange influe-t-elle sur le taux d'avancement final de la réaction?

Exercice n°2

On prépare trois solutions d'acide benzoïque C₆H₅COOH de volume V=1 L à une température θ .

Solutions	Concentration	pH
S ₁	C ₁ = 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹	pH ₁ = 2,59
S ₂	C ₂ = 5.10 ⁻² mol.L ⁻¹	pH ₂ = 2,74
S ₃	C ₃ = 10 ⁻² mol.L ⁻¹	pH ₃ = 3,10

- Calculer la quantité d'ions H₃O⁺ dans chaque solution.
- Calculer le taux d'avancement final de chaque transformation. La transformation étudiée est elle totale ou limitée?
- Ecrire l'équation de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.
- Les solutions (S₂) et (S₃) sont obtenues à partir de la solution (S₁) par dilution. Préciser l'effet de la dilution sur le taux d'avancement final de la réaction.

Exercice n°3

L'acétate de linalyle, de formule C₁₂H₂₀O₂ est un ester. C'est une espèce chimique odorante présente dans la lavande (Figure.1). Il est possible d'en faire la synthèse à partir de linalol C₁₀H₁₈O et d'acide éthanoïque.

Au laboratoire, on effectue l'expérience en chauffant à reflux, dans un ballon muni d'un réfrigérant, un mélange formé par un volume V₁ = 50 mL de linalol et un volume V₂ = 14,85 mL d'acide éthanoïque.



Figure 1. Fleurs de lavande.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de synthèse de l'acétate de linalyle.
2. Calculer les quantités de matière des réactifs à l'état initial.
3. a) Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
b) Déterminer la masse maximale de l'acétate de linalyle que l'on peut espérer obtenir.
4. En réalité, on n'obtient que 2,85 mL d'acétate de linalyle à l'équilibre.
a) Calculer le taux d'avancement final de la réaction.
b) Déterminer la composition du mélange à l'équilibre dynamique.

On donne :

Espèces chimiques	Densité	Masse molaire (g.mol ⁻¹)
Linalol	0,80	154
Acétate de linalyle	0,895	196
Acide acétique	1,05	60

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°4

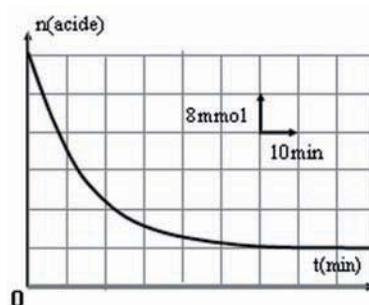
On introduit dans un ballon 12,0 g d'acide éthanóique, 23,0 g d'éthanol et 5 gouttes d'une solution d'acide sulfurique. On chauffe le mélange pendant 30 minutes. Après cette durée, on refroidit le mélange, puis, on dose les acides présents par une solution de soude de concentration $C = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de phénophtaléine. Pour obtenir l'équivalence, il faut verser un volume $V = 18,7 \text{ mL}$ de soude. Un dosage préalable montre que 5 gouttes de la solution d'acide sulfurique sont neutralisées par un volume $V_0 = 1,35 \text{ mL}$ de soude $1,5 \text{ M}$

1. a) Pour quelle raison a-t-on chauffé le mélange réactionnel ?
b) Pour quelle raison a-t-on refroidi le mélange avant de procéder au dosage par la soude?
2. a) Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
b) Calculer le taux d'avancement de la réaction à la date $t = 30 \text{ min}$.
c) Sachant que le taux d'avancement final de cette réaction vaut 0,87, le système considéré est-il en état d'équilibre à la date $t = 30 \text{ min}$?
3. Déterminer la composition du mélange à la date $t = 30 \text{ min}$.

Exercice n°5

1. Dans une première expérience, on réalise la réaction d'estérification d'un alcool A par un acide carboxylique B dans une série de tubes à essai numérotés de (1) à (10). On introduit dans chaque tube 0,090 mol de A et 0,048 mol de B. A une date $t = 0$, les tubes à essai sont placés dans un bain marie porté à 80°C .

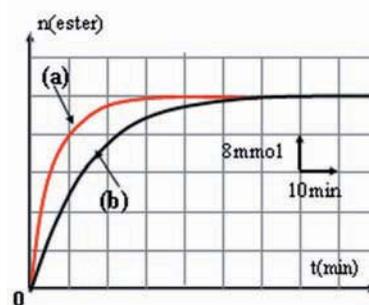
A des instants de dates t , chacun des tubes subit l'opération suivante : on retire le tube du bain marie, on le met dans un bain de glace puis on dose l'acide restant par une solution de soude en présence de phénophtaléine. Les dosages effectués à ces différentes dates, ont permis de tracer la courbe ci-contre :



- Quelle précaution doit-on faire avant de placer les tubes dans le bain marie?
- Pourquoi a-t-on trempé les tubes à essai dans un bain d'eau glacée avant de commencer le dosage ?
- Montrer que le graphe tracé met en évidence deux caractères de cette réaction qu'on citera.
- Déterminer la composition du mélange réactionnel à l'équilibre dynamique.
- Définir la vitesse instantanée $v(t)$ de la réaction qui s'est produite. Calculer sa valeur à l'instant de date $t = 20$ min.

2. On réalise une deuxième expérience dans les mêmes conditions initiales que précédemment mais à une température inférieure à 80°C .

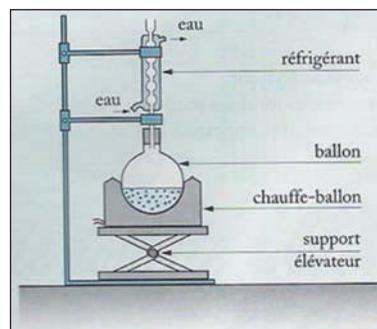
Les graphes $n(\text{ester})_{\text{formé}} = f(t)$ correspondants aux deux expériences sont reproduits sur la figure ci-contre: Identifier la courbe correspondant à chaque expérience.



Exercice n°6

Pour préparer l'éthanoate de benzyle de formule $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ présent dans l'essence de jasmin, on fait réagir l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ avec l'alcool benzylique $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{OH}$.

Pour réaliser cette réaction on chauffe à reflux pendant 20 min environ un mélange contenant 10 mL d'acide éthanoïque, 18 mL d'alcool benzylique et quelques gouttes d'acide sulfurique 2 M. Après refroidissement on ajoute au contenu du ballon une solution saturée de carbonate de sodium Na_2CO_3 pour neutraliser la solution.



Le mélange est ensuite extrait au dichlorométhane. Après séchage de la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre et élimination du solvant, on récupère par distillation 16 mL d'éthanoate de benzyle.

- Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit.
- Déterminer le taux d'avancement final de cette réaction. La réaction étudiée est-elle totale ou limitée ?

Données : Les densités sont : $d_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = 1,050$; $d_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}} = 1,045$; $d_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5} = 1,047$.