

## LOI D'ACTION DE MASSE CONDITIONS D'EVOLUTION SPONTANEE

### OBJECTIFS

- 1/ Ecrire, pour une équation chimique donnée, l'expression de la fonction des concentrations.
- 2/ Enoncer et appliquer la loi d'action de masse pour une réaction chimique quelconque.
- 3/ Prévoir le sens d'évolution d'un système chimique vers un état d'équilibre.

### PRÉREQUIS

- \* Réaction d'estérification.
- \* Avancement d'une réaction.
- \* Réaction totale et réaction limitée.
- \* Taux d'avancement final d'une réaction chimique.
- \* Notion d'équilibre chimique.

### PLAN

- I- Fonction des concentrations
- II- Calcul de la fonction des concentrations
- III- Loi d'action de masse
- IV- Les conditions d'évolution spontanée
- V- Application des conditions d'évolution spontanée à quelques réactions



Nous avons vu que pour chaque système contenant au départ un acide et un alcool ou un ester et de l'eau, en présence d'un catalyseur approprié et à la température de  $80^{\circ}\text{C}$ , il se produit à notre échelle soit une estérification spontanée pour le premier système, soit une hydrolyse spontanée pour le second.

*Si nous partons d'un système (S) contenant à la fois les quatre entités (acide, alcool, ester et eau):*

*Peut-on parler dans ce cas de réactifs et de produits?*

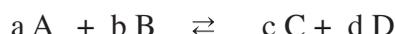
*Le système chimique (S) considéré évolue-t-il ? si oui, peut-on prévoir la nature de la réaction possible spontanément qui va se produire sans réaliser l'expérience?*

Nous considérons dans ce chapitre des systèmes chimiques à une seule phase liquide pour déterminer les conditions d'équilibre dynamique et les conditions d'évolution spontanée.

## I- FONCTION DES CONCENTRATIONS

### I-1/ Définition

L'expérience et la théorie montrent que l'étude des conditions d'équilibre et d'évolution d'un système chimique fait intervenir une fonction des concentrations que nous symbolisons par :  $\Pi$ . Pour l'équation chimique :



où les réactifs et les produits sont dissous en solution liquide, nous définissons cette fonction par :

$$\Pi = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} .$$

Pour écrire l'expression de la fonction des concentrations  $\Pi$  associée à une équation chimique quelconque nous faisons figurer:

- au numérateur le produit des concentrations molaires des entités chimiques écrites à droite dans l'équation chimique avec en exposant le coefficient stœchiométrique correspondant à chaque entité;

- au dénominateur le produit des concentrations molaires des entités figurant à gauche dans l'équation chimique avec en exposant le coefficient stœchiométrique correspondant.

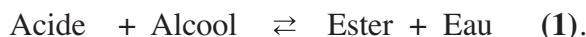
Les fonctions des concentrations  $\Pi$  sont des grandeurs sans dimension. Pour cela on convient que dans cette fonction  $\Pi$  un symbole  $[X]$  représentera la valeur numérique de la concentration molaire de X exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

Si par exemple on a  $[X] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , on prendra 0,5 pour la concentration de X dans l'expression de la fonction  $\Pi$ .

### I-2/ Exemples

#### I-2-a/ Cas de la réaction d'estérification

Considérons l'équation chimique correspondant à la réaction d'estérification d'un acide carboxylique par un alcool :



Pour cette équation chimique et dans le cas où l'acide, l'alcool, l'ester et l'eau constituent une seule phase liquide, la fonction des concentrations a pour expression :

$$\Pi = \frac{[\text{Ester}][\text{Eau}]}{[\text{Acide}][\text{Alcool}]}$$

Pour la réaction d'estérification de l'acide éthanoïque par l'éthanol symbolisée par l'équation :



L'expression de la fonction des concentrations est :

$$\Pi = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]} .$$

### I-2-b/ Cas de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate

L'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate est :



L'expression de la fonction des concentrations est :

$$\Pi = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]^2 [\text{I}_2]}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{I}^-]^2} .$$

### I-2-c/ Cas de la réaction d'ionisation propre de l'eau

Pour l'équation chimique :



on a :

$$\Pi = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} .$$

## I-3/ Expression de la fonction usuelle des concentrations

### I-3-a/ Activité

Il peut arriver que des concentrations molaires ne varient pas au cours des réactions chimiques à une température donnée. C'est le cas par exemple des liquides purs pour lesquels la concentration ne dépend que de la température.

*Prendre par exemple le cas de l'eau pure et calculer la concentration molaire de l'eau dans l'eau pure.*

### I-2-b/ Interprétation

La concentration de l'eau est égale par définition à :

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} .$$

Or la quantité d'eau  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  est égale à :

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

d'où :

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}} .$$

Soit :

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} .$$

où  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  désigne la masse volumique de l'eau.

### Application numérique

à 25°C :  $\rho = 997,1 \cdot 10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$  et on a :  $M = 18,015 \text{ g.mol}^{-1}$  ; d'où :

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{997,1 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3}{18,015} = 55,35 \text{ mol.L}^{-1} .$$

D'une façon analogue l'eau d'une solution aqueuse diluée a une concentration voisine de celle de l'eau pure. Pour simplifier les calculs, on suppose que la concentration de l'eau  $[\text{H}_2\text{O}]$  est constante dans les solutions diluées (elle est proche de  $55,35 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Pour l'équation chimique relative à l'ionisation propre de l'eau, le produit  $\Pi$ .  $[\text{H}_2\text{O}]^2$  suit une variation analogue à la fonction des concentrations  $\Pi$ .

On convient d'utiliser le produit  $\Pi$ .  $[\text{H}_2\text{O}]^2$  à la place de la fonction des concentrations  $\Pi$ . On définit ainsi une nouvelle fonction connue sous le nom de **fonction usuelle des concentrations**; qui sera notée également  $\Pi$ .

Pour la réaction d'ionisation propre de l'eau, la fonction usuelle des concentrations a pour expression :

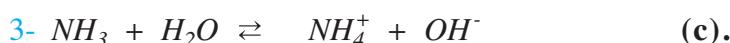
$$\Pi = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] .$$

Comme on se limite à l'étude des solutions aqueuses diluées, on considérera dans tous les cas que la concentration molaire de l'eau (qui joue le rôle de solvant) est constante à température constante et on ne la fait pas intervenir dans l'expression usuelle de la fonction des concentrations  $\Pi$ .

### Exercice d'entraînement

#### Énoncé

Donner l'expression de la fonction usuelle  $\Pi$  des concentrations pour les équations chimiques suivantes :



#### Solution

L'expression de définition de la fonction  $\Pi$  usuelle associée à chacune des équations chimiques (a), (b) et (c) est telle que :

$$\Pi_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} ; \quad \Pi_b = \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}][\text{I}^-]^2}{[\text{I}_2][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} \quad \text{et} \quad \Pi_c = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

## II- CALCUL DE LA FONCTION DES CONCENTRATIONS

### II-1/ Etude quantitative de l'évolution d'un système

Pour chaque constituant X dans un système homogène de volume V, la concentration molaire est définie par :  $[X] = \frac{n(X)}{V}$ , où n(X) est la quantité de matière de X dissoute en solution.

Pour la réaction d'estérification où les constituants du système forment une phase unique, on a :

$$\Pi = \frac{[\text{Ester}][\text{Eau}]}{[\text{Acide}][\text{Alcool}]} = \frac{\frac{n(\text{Ester})}{V} \cdot \frac{n(\text{Eau})}{V}}{\frac{n(\text{Acide})}{V} \cdot \frac{n(\text{Alcool})}{V}}$$

On peut donc calculer à tout instant la valeur de la fonction des concentrations  $\Pi$  quand on connaît la composition du système.

Pour la réaction d'estérification (2) l'expression de la fonction des concentrations est :

$$\Pi = \frac{\frac{n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)}{V} \cdot \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{V}}{\frac{n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})}{V} \cdot \frac{n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})}{V}}$$

En utilisant le tableau descriptif d'évolution du système, on a :

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{HOCH}_2\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	$n_{(\text{acide})_0}$	$n_{(\text{alcool})_0}$	0	0
intermédiaire	x	$n_{(\text{acide})_0} - x$	$n_{(\text{alcool})_0} - x$	x	x

d'où :

$$\Pi = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{(n_{(\text{acide})_0} - x)}{V} \cdot \frac{(n_{(\text{alcool})_0} - x)}{V}} = \frac{x^2}{(n_{(\text{acide})_0} - x)(n_{(\text{alcool})_0} - x)}$$

### II-2/ Activités

a) Reprendre les résultats de l'expérience décrite dans le paragraphe II du chapitre 4 où le système est constitué par le mélange de  $17,3 \cdot 10^{-3}$  mol d'acide éthanóique et de  $17,3 \cdot 10^{-3}$  mol d'éthanol en présence de 6 gouttes d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentration égale à  $2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .  
Calculer la valeur de la fonction des concentrations  $\Pi$ . Conclure.

b) Pour un mélange contenant au départ  $8,3 \cdot 10^{-3}$  mole d'acide éthanóique et  $16,7 \cdot 10^{-3}$  mole d'éthanol en présence de six gouttes d'acide sulfurique de concentration égale à  $2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on obtient les valeurs suivantes :

Temps (min)	0	7	19	35	54	124	147	175
$n_{(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})}$ (mmol)	8,3	3,9	2,3	1,6	1,4	1,3	1,3	1,3
Valeur de l'avancement x (mmol)								
Valeur de $\Pi$								

Compléter ce tableau et conclure.

c) Pour un mélange contenant au départ  $10^{-2}$  mol d'éthanoate d'éthyle et  $10^{-2}$  mol d'eau en présence de six gouttes d'acide sulfurique de concentration égale à  $2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on obtient les valeurs suivantes:

Temps (min)	0	5	10	20	30	40	50	70	90	110
$n_{(\text{ester})}$ (mmol)	10	9,2	8,7	8	7,6	7,3	7,1	6,8	6,7	6,7
Valeur de l'avancement x (mmol)										
Valeur de $\Pi$										

Compléter ce tableau et conclure.

## II-2/ Interprétation

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux suivants :

**Tableau I.** Valeurs de la fonction des concentrations dans le cas où le système contient les réactifs en proportion stœchiométrique

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
Valeur de $\Pi$	0	0,029	0,133	0,285	0,564	0,819	1,24	2,08	2,92	3,96	3,96	3,96

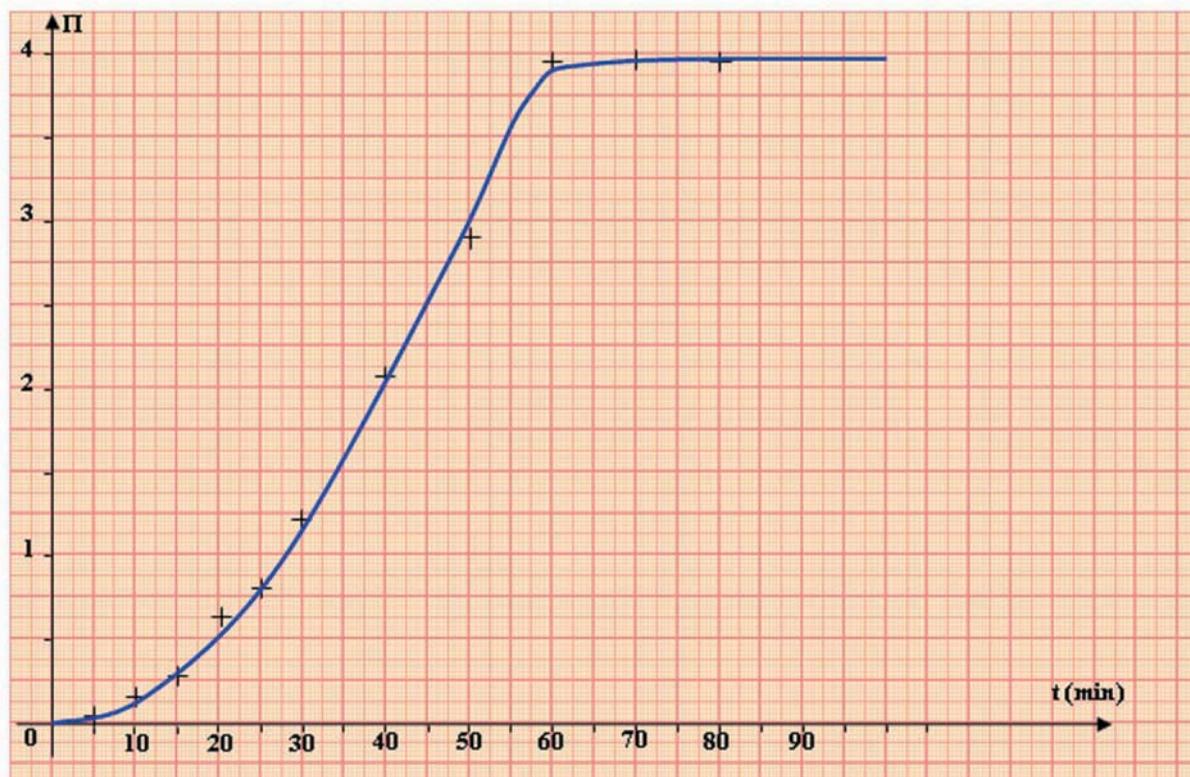
**Tableau II.** Valeurs de la fonction des concentrations dans le cas où le système contient des proportions quelconques de réactifs

Temps (min)	0	7	19	35	54	124	147	175
$n_{(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})}$ (mmol)	8,3	3,9	2,3	1,6	1,4	1,3	1,3	1,3
x (mmol)	0	4,42	5,99	6,75	6,91	6,99	7,05	7,05
Valeur de $\Pi$	0	0,41	1,45	2,93	3,48	3,81	4,08	4,08

**Tableau III.** Valeurs de la fonction des concentrations dans le cas où le système contient initialement un ester et de l'eau.

Temps (min)	0	5	10	20	30	40	50	70	90	110
$n_{\text{(ester)}}$ (mmol)	10	9,2	8,7	8,0	7,6	7,3	7,1	6,8	6,7	6,7
$x$ (mmol)	0	0,8	1,3	2,0	2,4	2,7	2,9	3,2	3,3	3,3
Valeur de $\Pi$	$\infty$	132,3	44,8	16,0	10,0	7,3	6,0	4,5	4,1	4,1

Pour les expériences où on a mis au départ seulement de l'acide et de l'alcool la fonction des concentrations  $\Pi$  est d'abord nulle puis augmente progressivement au cours de l'estérification (fig.1).



**Figure 1.** Variation de la fonction des concentrations  $\Pi$  au cours du temps

Pour des expériences où on met à l'état initial seulement de l'ester et de l'eau la fonction des concentrations  $\Pi$  est initialement infiniment grande car on a:  $[\text{acide}] = [\text{alcool}] = 0$ ; elle diminue progressivement au cours de l'hydrolyse.

La fonction des concentrations  $\Pi$  peut prendre n'importe quelle valeur comprise entre zéro et l'infini.

### III- LOI D'ACTION DE MASSE

#### III-1/ Enoncé de la loi d'action de masse

D'après les valeurs des quantités d'acide éthanoïque (ou de l'avancement de la réaction) calculés dans le paragraphe précédent, on peut noter que les systèmes sont arrivés à un équilibre pour les derniers instants car la quantité d'acide devient pratiquement constante.

Comparons les valeurs de  $\Pi$  à l'équilibre :

a. pour le mélange équimolaire d'acide et d'alcool (**tab.I**) les trois dernières valeurs de  $\Pi$  sont égales à l'équilibre dynamique qui est :

$$\Pi_{\text{éq.}} = 3,96 \approx 4.$$

b. Pour le mélange où les réactifs sont en proportions quelconques, on ne conserve que les deux dernières valeurs de  $\Pi$  qui sont égales à l'équilibre dynamique:

$$\Pi_{\text{éq.}} = 4,08 \approx 4.$$

c. Pour le mélange équimolaire d'eau et d'ester la valeur de  $\Pi$  à l'équilibre chimique est :

$$\Pi_{\text{éq.}} = 4,1 \approx 4.$$

On constate que les valeurs trouvées pour  $\Pi_{\text{éq.}}$  sont proches.

En tenant compte des valeurs très différentes (entre zéro et l'infini) prises par  $\Pi$  en dehors de l'équilibre, selon la composition du mélange réactionnel, on peut considérer que la valeur de  $\Pi_{\text{éq.}}$  est une constante qui ne dépend pas des concentrations des réactifs et des produits.

La valeur de  $\Pi$  à l'équilibre chimique ( $\Pi_{\text{éq.}}$ ) est nommée **constante d'équilibre** et symbolisée par  $K$  :

$$\Pi_{\text{éq.}} = K.$$

Pour l'estérification on a :  $\Pi = \frac{[\text{Ester}][\text{Eau}]}{[\text{Acide}][\text{Alcool}]}$  ; cette égalité est toujours valable car il s'agit

d'une définition ; mais l'égalité  $\Pi = K$  n'est valable qu'à l'**équilibre dynamique**.

$$K = \frac{[\text{Ester}]_{\text{éq.}} [\text{Eau}]_{\text{éq.}}}{[\text{Acide}]_{\text{éq.}} [\text{Alcool}]_{\text{éq.}}}$$

Pour une équation chimique donnée, la valeur de cette constante ne dépend pas de la composition initiale du système.

Pour un système chimique en équilibre la fonction des concentrations  $\Pi$  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.**

Dans le tableau ci-dessous, on donne les valeurs de la constante d'équilibre relatives à quelques équations chimiques.

Exemples de réactions	Valeur de K à 25°C
$Ce^{3+} + Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Ce^{4+}$	$4.10^{-4}$
$CH_3-CHOH-CH_3 + HCOOH \rightleftharpoons H_2O + HCOO-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-CH_3$	2,25
$CH_3-CH_2-CH_2OH + HCOOH \rightleftharpoons H_2O + HCOO-CH_2-CH_2-CH_3$	4
$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+}$	$1,25.10^2$
$Ag^+ + 2 Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$	$2,5.10^5$
$HF + NH_3 \rightleftharpoons F^- + NH_4^+$	$1,07.10^6$
$Ag^+ + 2 CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$	$5,6.10^8$
$Cu^{2+} + 4 NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}$	$1,2.10^{13}$
$Fe^{2+} + 6 CN^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	$7,7.10^{36}$

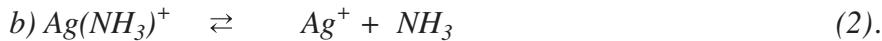
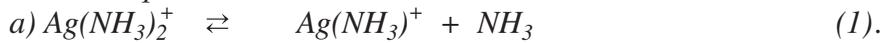
## Remarques

1. La loi d'action de masse est une loi expérimentale.
2. On peut noter que, malgré le nom donné à cette loi, ce sont les concentrations molaires qui interviennent et non pas la masse ou la quantité de matière des constituants.
3. Pour un système chimique donné et à une température donnée, il est évident que la fonction des concentrations  $\Pi$  est constante au cours du temps à partir du moment où l'équilibre est atteint. Ce qui est spécifique de la fonction des concentrations  $\Pi$ , c'est que sa valeur ne dépend pas, à l'équilibre dynamique, de la composition initiale du mélange réactionnel, ni de sa composition finale.
4. Au cours de la détermination de  $\Pi_{\text{éq.dyn}}$ , les causes d'erreurs sont diverses :
  - a) les réactifs ne sont pas absolument purs, la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée pour le dosage de l'acide éthanoïque n'est pas connue avec une bonne précision.
  - b) une certaine quantité d'eau est apportée par la solution d'acide sulfurique, etc.
5. Dans ce qui suit, lorsqu'on donne l'expression de la loi d'action de masse et par souci de simplification on ne représentera pas l'indice éq. pour les concentrations à l'équilibre.

## Exercice d'entraînement

### Énoncé

1/ Donner l'expression de la loi d'action de masse pour les équations chimiques suivantes en solution aqueuse.



2/ Soit l'équation chimique  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3$  (3).

a) Donner l'expression de la loi d'action de masse pour cette réaction et pour la réaction inverse.

b) Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction directe et de la réaction inverse à 25°C sachant qu'à cette température les constantes d'équilibre pour les équations (1) et (2) sont respectivement égales à  $K_1$  et à  $K_2$  telles que  $K_1 = 5.10^{-4}$  et  $K_2 = 1,26.10^{-4}$ .

### Solution

1/ L'expression de la loi d'action de masse pour les équations chimiques (1) et (2) est telle que:

$$a) \Pi_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = K_1 \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

$$b) \Pi_2 = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]} = K_2 \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

2/ a) L'expression de la loi d'action de masse pour la réaction chimique (3) est telle que :

$$\Pi_3 = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = K_3 \text{ à l'équilibre dynamique}$$

Pour la réaction inverse  $\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  l'expression de la loi d'action de masse est :

$$\Pi_3' = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = K_3' \text{ à l'équilibre dynamique.}$$

b) Pour la réaction directe (3), somme des deux équations (1) et (2), on a :  $\Pi_3 = \Pi_1 \cdot \Pi_2$  ; donc, à l'équilibre dynamique, on a :

$$K_3 = K_1 \cdot K_2 = 5.10^{-4} \times 1,26.10^{-4} = 6,3.10^{-8}.$$

Pour la réaction inverse on a :  $\Pi_3' = \frac{1}{\Pi_3}$  ;

d'où :

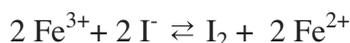
$$K_3' = \frac{1}{K_3} = \frac{1}{6,3.10^{-8}} = 1,58.10^7.$$

### III-2/ Intérêt de la valeur de la constante d'équilibre

Dans le cas où la constante d'équilibre relative à une équation chimique qui symbolise une réaction chimique a une valeur très grande (supérieure à  $10^4$ ), nous pouvons, sans faire de calcul, prédire la composition du système à l'équilibre dynamique quelle que soit sa composition initiale.

#### Exemples

1/ Pour le cas de la réaction symbolisée par l'équation :



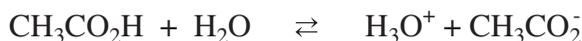
à 25°C et à l'équilibre dynamique, on a :

$$\Pi = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_2]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^-]^2} = K = 1,0 \cdot 10^8.$$

En conséquence le numérateur est beaucoup plus grand que le dénominateur.

Pour des valeurs moyennes de la concentration de  $\text{I}_2$  et de  $\text{Fe}^{2+}$ , la concentration de  $\text{Fe}^{3+}$  et de  $\text{I}^-$  seront très faibles à l'équilibre dynamique. On peut donc dire que la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions fer (III) est pratiquement totale.

2/ Pour le cas de la réaction symbolisée par l'équation :



à 25°C et à l'équilibre dynamique, on a :

$$\Pi = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = K = 1,6 \cdot 10^{-5}.$$

En conséquence le numérateur est beaucoup plus faible que le dénominateur.

Pour des valeurs moyennes de la concentration de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , la concentration de  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  et de  $\text{H}_3\text{O}^+$  seront faibles à l'équilibre dynamique. On peut donc dire que la réaction de dissociation de l'acide éthanoïque dans l'eau est limitée.

Lorsqu'une constante d'équilibre est très grande, on peut considérer que la réaction est pratiquement totale et son taux d'avancement final est pratiquement égal à l'unité.

Si la constante d'équilibre est faible, la réaction correspondante est limitée et son taux d'avancement final est inférieur à l'unité.

## IV- LES CONDITIONS D'EVOLUTION SPONTANEE

### IV-1/ Activité

Réaliser les activités de la fiche expérimentale.

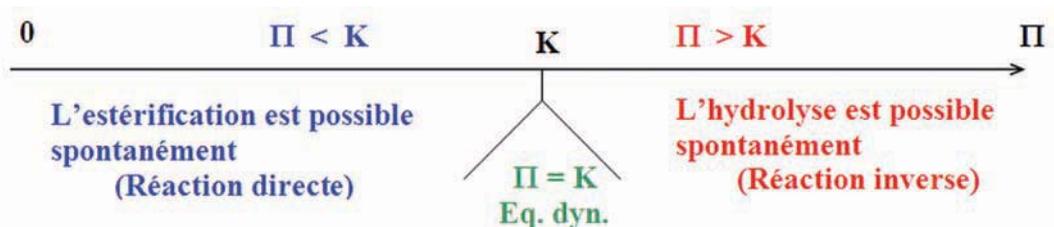
### IV-2/ Interprétation

Pour les mélanges contenant à l'état initial l'acide éthanoïque, l'éthanol, l'eau et l'ester pour lesquels la valeur de la fonction des concentrations  $\Pi$  est inférieure à celle de  $K$  ( $\Pi < K$ ) on observe **l'estérification** puisque le nombre de moles d'acide présent a diminué. En tenant compte de l'expression de définition de  $\Pi$ , on peut noter que cette réaction augmente le numérateur et diminue le dénominateur de  $\Pi$ ; **donc la réaction qui se déroule spontanément tend à rapprocher  $\Pi$  de  $K$ .**

Pour les mélanges contenant à l'état initial l'acide éthanoïque, l'éthanol, l'eau et l'ester pour lesquels la valeur de la fonction des concentrations  $\Pi$  est supérieure à celle de  $K$  ( $\Pi > K$ ), on observe **l'hydrolyse** puisque le nombre de moles d'acide présent a augmenté. En tenant compte de l'expression de définition de  $\Pi$ , on peut noter que cette réaction diminue le numérateur et augmente le dénominateur de  $\Pi$ ; **donc la réaction qui se déroule spontanément tend à rapprocher  $\Pi$  de  $K$ .**

Pour les mélanges contenant à l'état initial l'acide éthanoïque, l'éthanol, l'eau et l'ester pour lesquels la valeur de la fonction des concentrations est égale à celle de  $K$  ( $\Pi = K$ ), il ne se produit aucune transformation à notre échelle puisque le nombre de moles d'acide présent reste inchangé: le système est à l'équilibre dynamique. **Il n'y a pas de réaction possible spontanément.**

On peut donc proposer le schéma récapitulatif suivant, valable à une température donnée :



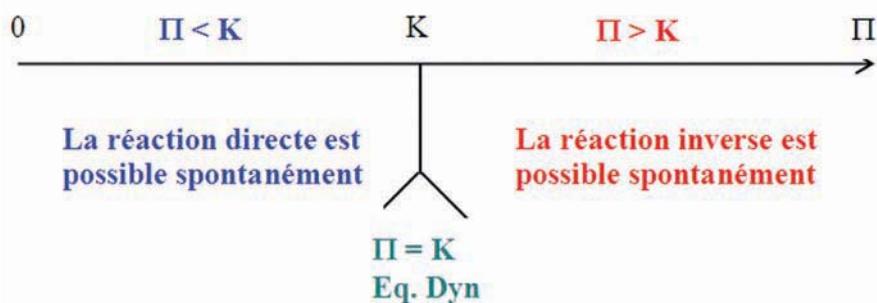
### IV-3/ Généralisation

Pour un système chimique quelconque, la réaction possible spontanément est celle qui rapproche les valeurs de  $\Pi$  à celle de  $K$ .

Ainsi:

- a) pour que la réaction **directe** soit possible spontanément, il faut avoir :  $\Pi < K$  ;
- b) pour que la réaction **inverse** soit possible spontanément, il faut avoir :  $\Pi > K$ .

Nous considérons le plus souvent des systèmes évoluant à une température donnée. Alors, la valeur de la constante d'équilibre  $K$  est fixée ; c'est la fonction  $\Pi$  qui peut varier et se rapprocher de  $K$ . Nous pouvons donc proposer le schéma récapitulatif suivant, valable à une température donnée, pour une équation chimique donnée.



### Remarque

Dans certains cas, la fonction des concentrations  $\Pi$  est différente de  $K$ ; on prévoit comme réaction possible spontanément une réaction dont les réactifs sont présents dans le système étudié et on n'observe aucun changement même si on attend très longtemps. Le système reste en équilibre; cet équilibre n'est évidemment pas un équilibre dynamique car  $\Pi$  est différent de  $K$ . C'est le cas des systèmes en équilibre métastable comme par exemple la réaction de formation de l'eau à la température ambiante (constante d'équilibre très grande) à partir d'un mélange de dihydrogène et de dioxygène gazeux (Ce type d'équilibre n'est pas au programme). Nous voyons donc que les conditions d'évolution spontanée sont des conditions nécessaires mais non suffisantes.

### Exercice d'entraînement

#### Énoncé

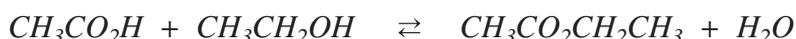
Soit un système contenant à l'état initial 1 mol d'acide éthanóique, 2 mol d'éthanol, 3 mol d'éthanoate d'éthyle et 4 mol d'eau. Sachant que la constante d'équilibre relative à l'équation qui symbolise la réaction d'estérification est égale à 4,

1/ préciser la réaction qui est possible spontanément dans ces conditions ;

2/ déterminer la composition du système à l'équilibre.

#### Solution

1/ L'équation chimique de la réaction d'estérification est :



L'expression de la loi fonction des concentrations pour cette équation est :

$$\Pi = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}$$

Numériquement :  $\Pi = 6 > K = 4$ , la réaction inverse est possible spontanément.

2/

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{HOCH}_2\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	1	2	3	4
intermédiaire	x	1 + x	2 + x	3 - x	4 - x

A l'équilibre dynamique on a :

$$K = \frac{\frac{(3-x_f)}{V} \cdot \frac{(4-x_f)}{V}}{\frac{(1+x_f)}{V} \cdot \frac{(2+x_f)}{V}} = \frac{(3-x_f) \cdot (4-x_f)}{(1+x_f) \cdot (2+x_f)} = 4.$$

En développant l'expression précédente, on obtient l'équation du second degré suivante :

$$3x_f^2 + 19x_f - 4 = 0.$$

La résolution de cette équation donne deux valeurs pour la variable  $x_f$  :

$$x_1 = 0,20 \text{ mol} \quad \text{et} \quad x_2 = -6,54 \text{ mol}.$$

La valeur de  $x_2$  est à rejeter car elle est négative (non conforme au sens d'évolution du système).

A l'équilibre dynamique, on a donc :

- 1,20 mol d'acide éthanoinique;
- 2,20 mol d'éthanol;
- 2,80 mol d'éthanoate d'éthyle;
- 3,80 mol d'eau.

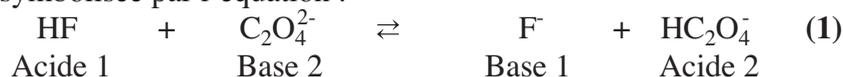
## V- APPLICATION DES CONDITIONS D'EVOLUTION SPONTANEE A QUELQUES REACTIONS CHIMIQUES

### V-1/ Cas des réactions acide-base

Pour prévoir la réaction possible spontanément dans un système donné contenant un acide faible et une base faible en proportion quelconque, il faut comparer les valeurs de  $\Pi$  et de la constante d'équilibre  $K$  de l'équation chimique qui symbolise la réaction acide-base qui met en jeu l'acide et la base faible. Les réactions acide-base étant toujours très rapides, la réaction possible spontanément se produit dès que les réactifs sont mis en jeu.

#### Exemple

Pour la réaction symbolisée par l'équation :



la valeur de la constante d'équilibre  $K$  est proche de 10. Nous allons considérer plusieurs jeux de concentrations et voir quelle réaction est possible spontanément dans chaque cas :

**a) Système (S<sub>1</sub>)**

[HF] = 0,01 mol.L<sup>-1</sup>; [F<sup>-</sup>] = 0,2 mol.L<sup>-1</sup>; [ HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> ] = 0,05 mol.L<sup>-1</sup> et [C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> ] = 0,02 mol.L<sup>-1</sup>.

**b) Système (S<sub>2</sub>)**

[HF] = [C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> ] = 0,01 mol.L<sup>-1</sup>; [F<sup>-</sup>] = [ HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> ] = 0,001 mol.L<sup>-1</sup>.

**c) Système (S<sub>3</sub>)**

[HF] = 0,02 mol.L<sup>-1</sup>; [C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> ] = 0,05 mol.L<sup>-1</sup>; [F<sup>-</sup>] = 0,005 mol.L<sup>-1</sup> et [ HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> ] = 0,001 mol.L<sup>-1</sup>.

La fonction usuelle des concentrations  $\Pi$  a pour expression :

$$\Pi = \frac{[F^-][HC_2O_4^-]}{[HF][C_2O_4^{2-}]}$$

**a) Cas du système (S<sub>1</sub>)**

$$\Pi_1 = \frac{0,2 \times 0,05}{0,01 \times 0,02} = 50.$$

**b) Cas du système (S<sub>2</sub>)**

$$\Pi_2 = \frac{0,001 \times 0,001}{0,01 \times 0,01} = 0,01.$$

**c) Cas du système (S<sub>3</sub>)**

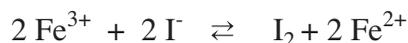
$$\Pi_3 = \frac{0,005 \times 0,001}{0,02 \times 0,05} = 0,005.$$

Pour le système (S<sub>1</sub>),  $\Pi_1 > K$  : La réaction inverse se produit spontanément: l'acide HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> réagit avec la base F<sup>-</sup>.

Pour les deux systèmes (S<sub>1</sub>) et (S<sub>2</sub>),  $\Pi$  est inférieur à K ( $\Pi < K$ ) : La réaction directe se produit spontanément : l'acide HF réagit avec la base C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

## V-2/ Cas des réactions d'oxydoréduction

Soit la réaction d'oxydoréduction symbolisée par l'équation chimique :



La valeur de la constante d'équilibre K est proche de 10<sup>8</sup> à la température ambiante. Nous allons considérer plusieurs jeux de concentrations et voir quelle réaction est possible spontanément dans chaque cas.

**a) Système (S<sub>1</sub>)**

$[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[\text{I}^-] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[\text{I}_2] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**b) Système (S<sub>2</sub>)**

$[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[\text{I}^-] = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[\text{I}_2] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{Fe}^{3+}] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$ .

La fonction des concentrations  $\Pi$  a pour expression :

$$\Pi = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_2]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^-]^2}.$$

**a) Cas du système (S<sub>1</sub>)**

$$\Pi_1 = \frac{(10^{-3})^2 \times 10^{-4}}{(0,02)^2 \times 0,2} = 1,25 \cdot 10^{-6}.$$

$\Pi_1 < K$  : La réaction directe se produit spontanément : les ions  $\text{Fe}^{3+}$  oxydent les ions iodure, il se forme du diiode et des ions fer (II) en quantité appréciable car la réaction directe est pratiquement totale.

**b) Cas du système (S<sub>2</sub>)**

$$\Pi_2 = \frac{(10^{-3})^2 \times 10^{-4}}{(0)^2 \times 0,2} \rightarrow \infty$$

Pour le système (S<sub>2</sub>),  $\Pi$  est infiniment grand ; donc  $\Pi$  est supérieure à  $K$  : la réaction inverse se produit spontanément. Comme la constante d'équilibre de la réaction inverse est très faible ( $K = 10^{-8}$ ), la quantité d'ions fer (III)  $\text{Fe}^{3+}$  et d'ions iodure  $\text{I}^-$  formés à l'équilibre chimique sont extrêmement faibles.

# FICHE EXPERIMENTALE

## I/- OBJECTIF

Déterminer expérimentalement les conditions d'évolution spontanée d'un système chimique.

## II/- EXPERIENCE A REALISER

Réaliser dans trois erlenmeyers secs, les systèmes suivants :

**Système S<sub>1</sub>** : 34,67 mmol d'acide éthanoïque, 34,67 mmol d'éthanol, 34,67 mmol d'éthanoate d'éthyle et 34,67 mmol d'eau.

**Système S<sub>2</sub>** : 34,67 mmol d'acide éthanoïque, 34,67 mmol d'éthanol, 69,34 mmol d'éthanoate d'éthyle et 69,34 mmol d'eau.

**Système S<sub>3</sub>** : 17,33 mmol d'acide éthanoïque, 17,33 mmol d'éthanol, 69,34 mmol d'éthanoate d'éthyle et 69,34 mmol d'eau.

A  $t = 0$ , ajouter dans chaque erlenmeyer 10 gouttes d'une solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  et placer aussitôt les trois erlenmeyers dans un bain marie chauffée à  $80^\circ\text{C}$ .

Après 10 min, doser la quantité d'acide éthanoïque présent dans chaque bécher par une solution aqueuse de soude de concentration  $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Consigner les résultats dans le tableau suivants :

Système	$n(\text{CH}_3\text{COOH})$ (0 min)	$n(\text{CH}_3\text{COOH})$ (10 min)
S <sub>1</sub>		
S <sub>2</sub>		
S <sub>3</sub>		

## III/- TRAVAIL A EFFECTUER

1- Préciser pour chaque système le sens d'évolution.

2- Compléter le tableau suivant :

Système	$\Pi$ (0 min)	$\Pi$ (10 min)
S <sub>1</sub>		
S <sub>2</sub>		
S <sub>3</sub>		

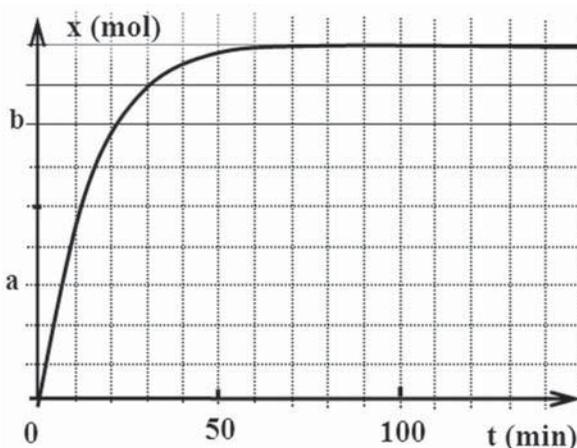
3- Comparer les valeurs de  $\Pi$  à celle de  $K$  ( $K = 4$ ).

4- Conclure.

# EXERCICE RESOLU

## Enoncé

A l'origine des dates ( $t = 0$ ), on mélange trois moles de propan-1-ol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$  et deux moles d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique comme catalyseur. A chaque instant, on détermine la quantité de matière d'acide éthanoïque restant dans le mélange. On trace ensuite la courbe qui donne la variation de l'avancement de la réaction au cours du temps (voir figure ci-contre).



- 1/ Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit.
- 2/ Préciser les caractères de cette réaction.
- 3/ Donner l'expression de la loi d'action de masse pour cette réaction sachant que tous les constituants sont dans une même phase.
- 4/ Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
- 5/ Déterminer la composition du mélange à l'équilibre chimique sachant que la constante d'équilibre est égale à 4.
- 6/ Préciser les valeurs de a et b.
- 7/ Calculer le taux d'avancement final de cette réaction à l'équilibre chimique. La réaction étudiée est-elle totale ou limitée ?
- 8/ On considère un système contenant à l'état initial 0,06 mol de propan-1-ol, 4,06 mol d'acide éthanoïque, 0,95 mol de l'ester correspondant et 1,45 mol d'eau.
  - a) Quelle est la réaction possible spontanément dans ce système ?
  - b) Donner la nouvelle composition du système à l'équilibre dynamique.

## Solution

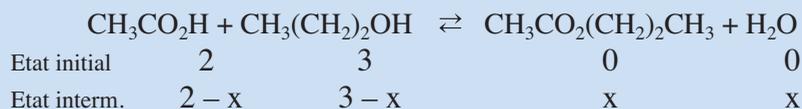
METHODE ET CONSEILS DE RESOLUTION	SOLUTION
- L'équation chimique de la réaction d'estérification est de la forme : $\text{RCO}_2\text{H} + \text{R}'\text{OH} \rightleftharpoons \text{RCO}_2\text{R}' + \text{H}_2\text{O}$ .  - A l'équilibre dynamique la fonction des concentrations est égale à la constante d'équilibre K.	1/ L'équation chimique de la réaction d'estérification est : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .  2/ La réaction d'estérification est lente, athermique, limitée. Elle aboutit à un équilibre dynamique.  3/ L'expression de la loi d'action de masse pour cette réaction est : $K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]}$ à l'équilibre dynamique.

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

- Exploiter toutes les données figurant sur une courbe expérimentale.

- Appliquer la définition du taux d'avancement final.

4/



5/ A l'équilibre dynamique on a :

$$K = \frac{\frac{x_f}{V} \cdot \frac{x_f}{V}}{\frac{(2-x_f)}{V} \cdot \frac{(3-x_f)}{V}} = \frac{x_f^2}{(2-x_f)(3-x_f)} = 4.$$

En développant l'expression précédente on obtient l'équation du second degré suivante :  $3x_f^2 - 20x_f + 24 = 0$ .

La résolution de cette équation donne deux valeurs pour la variable  $x_f$  :  $x_{1f} = 5,097$  et  $x_{2f} = 1,57$ .

La valeur de  $x_1$  est à rejeter car elle est supérieure à la quantité du réactif limitant qui est égal à 2.

A l'équilibre dynamique on a donc :

0,43 mol d'acide éthanoïque;

1,43 mol de propan-1-ol;

1,57 mol d'ester;

1,57 mol d'eau.

6/ D'après la courbe présentée on peut noter que la valeur de a

est telle que :  $\frac{a}{x_{\max}} = \frac{3}{9} = \frac{1}{3}$ .

D'où :  $a = \frac{x_{\max}}{3} = \frac{1,57}{3} = 0,523 \text{ mol}$ .

La valeur de b est telle que :  $\frac{b}{x_{\max}} = \frac{7}{9}$ .

D'où :  $b = \frac{7 \cdot x_{\max}}{9} = \frac{7 \times 1,57}{9} = 1,221 \text{ mol}$ .

7/ Le taux d'avancement final à l'équilibre dynamique est égal à :

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

$x_{\max}$  est l'avancement maximum si la réaction d'estérification était totale.

Comme l'acide éthanoïque est le réactif limitant, on a alors :

$$x_{\max} = 2 \text{ mol}$$

- Utiliser les conditions d'évolution spontanée en comparant la valeur de  $\Pi$  à celle de  $K$ .

Soit :  $\tau_f = \frac{1,57}{2} = 0,785$ . Le taux d'avancement final est inférieur

à l'unité : la réaction est limitée.

**8/**

a) Calculons la valeur de la fonction des concentrations  $\Pi$  :

$$\Pi = \frac{0,95 \times 1,45}{0,06 \times 4,06} = 5,65.$$

$\Pi > K$  : la réaction inverse est possible spontanément.

**b)**



Etat initial	4,06	0,06	0,95	1,45
Etat interm.	4,06 + x	0,06 + x	0,95 - x	1,45 - x

A l'équilibre dynamique on a :

$$K = \frac{\frac{(0,95-x)}{V} \cdot \frac{(1,45-x)}{V}}{\frac{(4,06+x)}{V} \cdot \frac{(0,06+x)}{V}} = \frac{(0,95-x)(1,45-x)}{(4,06+x)(0,06+x)} = 4.$$

Soit :  $3x^2 + 18,88x - 0,4 = 0$ .

La résolution de cette équation donne deux valeurs pour la variable  $x$  :  $x_1 = 0,02$  mol et  $x_2 = -6,30$  mol.

La valeur de  $x_2$  est à rejeter car elle est négative.

A l'équilibre dynamique on a donc :

4,08 mol d'acide éthanoïque;  
0,08 mol de propan-1-ol;  
0,93 mol d'ester;  
1,43 mol d'eau.

- Pour l'équation chimique :



la fonction des concentrations  $\Pi$  est définie par :

$$\Pi = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- Pour un système en équilibre dynamique, la fonction des concentrations  $\Pi$  prend une valeur constante nommée **constante d'équilibre K** qui ne dépend que de la température (la valeur de cette constante ne dépend pas de la composition initiale du système) : **c'est la loi d'action de masse** (qui est une loi expérimentale) :

$$\Pi = K \text{ à équilibre dynamique.}$$

- Pour un système chimique quelconque et à une température donnée, la réaction possible spontanément est celle qui rapproche la valeur de  $\Pi$  à celle K :
  - a) pour que la réaction directe soit possible spontanément, il faut avoir :  $\Pi < K$ ;
  - b) pour que la réaction inverse soit possible spontanément, il faut avoir :  $\Pi > K$ .
  - c) pour qu'un système soit en équilibre chimique, il faut avoir :  $\Pi = K$ .

# ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

## LE CARBONE INORGANIQUE TOTAL DANS LA MER

L'étude du carbone inorganique dans la mer entre dans deux problématiques : la production biologique et le transfert de carbone des couches de surface aux couches profondes pour ce qui est du pompage océanique de l'augmentation anthropique au taux de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère.

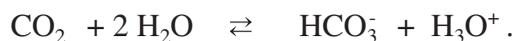
Dans la Méditerranée, mer semi-fermée, il peut paraître intéressant d'étudier le bilan de carbone pour tenter d'estimer la production biologique et le flux vertical de carbone (ou la captation de  $\text{CO}_2$  atmosphérique).

Les mesures précises du carbone inorganique total donnent une concentration moyenne de  $2090 \mu\text{mol.L}^{-1}$  dans le flux atlantique superficiel et de  $2300 \mu\text{mol.L}^{-1}$  dans le flux profond sortant de la Méditerranée. En tenant compte des flux en eau et des densités, le bilan de carbone inorganique à travers le

détroit de Gibraltar, qui constitue une perte pour la Méditerranée, s'établit à  $4,6 \cdot 10^{12} \text{ mol.L}^{-1}/\text{an}$ , ce qui ne correspond qu'à environ 5% des flux entrant ou sortant.

Le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  dissous dans l'eau de mer se dissocie d'abord en ions hydrogénocarbonate puis en ions carbonate .

La première étape correspond à la réaction symbolisée par l'équation chimique :



La constante d'équilibre relative à cette équation est :

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]}.$$

La deuxième étape correspond à la réaction symbolisée par l'équation chimique :



La constante d'équilibre relative à cette équation est :

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}.$$

Contrairement aux vitesses d'échanges gaz-liquide qui sont à l'échelle de temps de quelques jours, les cinétiques des réactions entre les entités dissoutes sont à l'échelle du centième de seconde. Isolée ou non de l'atmosphère, l'eau de mer constitue un milieu dans lequel le  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  sont en équilibre permanent. C'est pourquoi il est pratique de se référer au carbone inorganique total :  $\text{CT} = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$ .



Gibraltar et le bassin méditerranéen

### Questions

1. Pourquoi on s'intéresse au carbone inorganique total dans l'étude de l'eau de mer?
2. Exprimer les quotients suivants :  $[\text{CO}_2] / \text{CT}$ ,  $[\text{HCO}_3^-] / \text{CT}$  et  $[\text{CO}_3^{2-}] / \text{CT}$  en fonction de  $K_1$ ,  $K_2$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ .
3. De quel grandeur dépendent ces quotients?

# EXERCICES D'ÉVALUATION

## VERIFIER SES ACQUIS

### Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

1/ Pour l'équation chimique :  $A + 2 B \rightleftharpoons C + 3 D$  (A, B, C et D constituent une seule phase liquide de volume V) la fonction des concentrations a pour expression :

a)  $\Pi = \frac{[A][B]^2}{[C][D]^3}$  ;

b)  $\Pi = \frac{[C][D]^3}{[A][B]^2}$  ;

c)  $\Pi = \frac{[C][3D]}{[A][2B]}$  ;

2/ Pour une réaction limitée, la constante d'équilibre K a une valeur :

a) supérieur à  $10^4$  ;

b) inférieur à  $10^{-4}$  ;

c) inférieur à  $10^4$ .

### Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

1/ La fonction des concentrations  $\Pi$  associée à une équation chimique est indépendante du temps.

2/ La fonction des concentrations  $\Pi$  peut avoir une valeur nulle.

3/ La valeur de la constante d'équilibre dépend des concentrations des entités présentes dans le système.

4/ La condition d'équilibre dynamique est telle que  $\Pi = K$ .

5/ Si la constante d'équilibre est inférieure à  $10^4$ , la réaction correspondante est pratiquement totale et son taux d'avancement final est proche de l'unité.

6/ Pour un système chimique en équilibre, la fonction des concentrations  $\Pi$  prend une valeur constante nommée constante d'équilibre K qui ne dépend que de la température.

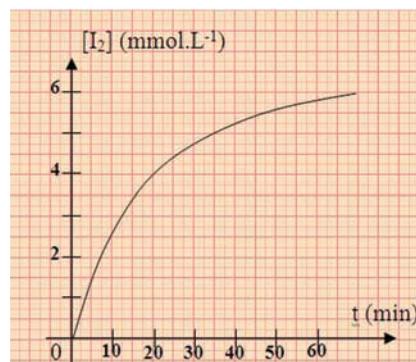
7/ D'après la loi d'action de masse, la réaction qui se déroule spontanément tend à rapprocher la valeur de la constante d'équilibre K de celle de la fonction des concentrations  $\Pi$ .

## UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

### Exercice n°1

Lors d'une séance de travaux pratiques, on mélange un volume  $V_1 = 10 \text{ mL}$  de solution de peroxodisulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  de concentration  $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  avec un volume  $V_2 = 90 \text{ mL}$  de solution d'iodure de potassium  $\text{KI}$  de concentration  $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Par une méthode convenable, on détermine, à différents instants, la concentration  $[\text{I}_2]$  du diiode et on trace la courbe  $[\text{I}_2] = f(t)$  (voir figure ci-contre).



1/ Ecrire l'équation qui symbolise la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate.

2/ Exprimer la fonction des concentrations associée à cette équation.

3/ Calculer cette fonction aux instants  $t_1 = 0$  et  $t_2 = 30 \text{ min}$ .

### Exercice n°2

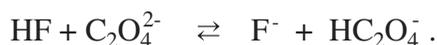
On mélange 0,5 mol d'un alcool primaire  $\text{R-OH}$ , 0,5 mol d'un acide  $\text{R}'\text{-COOH}$ , 0,8 mol de l'ester correspondant  $\text{R}'\text{-COOR}$  et 0,8 mol d'eau. La constante d'équilibre relative à l'équation qui symbolise l'hydrolyse de l'ester est  $K = 0,25$ .

1/ Le mélange considéré est-il en équilibre? Si non dans quel sens va-t-il évoluer? Justifier la réponse.

2/ Donner la composition du mélange à l'équilibre.

### Exercice n°3

L'équation chimique qui symbolise la réaction modélisant la transformation d'un système contenant 0,02 mol de  $\text{HF}$  et 0,04 mol de  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  est :



La constante d'équilibre associée à cette équation vaut 10.

1/ Déterminer la composition molaire de ce système à l'équilibre dynamique.

2/ Calculer le taux d'avancement final de cette réaction.

### Exercice n°4

On place dans un erlenmeyer un volume :

$V_1 = 20 \text{ mL}$  d'une solution de sulfate de fer (III) de concentration  $C_1 = 0,030 \text{ mol.L}^{-1}$ ,

$V_2 = 15 \text{ mL}$  d'une solution de sulfate de fer (II) de concentration  $C_2 = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ ,

$V_3 = 10 \text{ mL}$  d'une solution d'iodure de potassium de concentration  $C_3 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ,

$V_4 = 5 \text{ mL}$  d'une solution de diiode de concentration  $C_4 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ .

La constante d'équilibre associée à l'équation qui symbolise la réaction d'oxydation des ions iodure est  $K = 1,0 \cdot 10^8$ .

1/ Ecrire l'équation de la réaction d'oxydation des ions iodure  $\text{I}^-$ .

2/ Calculer, à l'instant initial, la fonction des concentrations associée à cette équation.

3/ Déterminer le sens d'évolution spontanée de la réaction.

## UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

### Exercice n°5

1/ Dans un récipient, on introduit 138 g d'éthanol, 120 g d'acide éthanóique et 36 g d'eau.

La constante d'équilibre relative à l'équation qui symbolise la réaction d'estérification est :  $K = 4$ .

- Ecrire l'équation qui symbolise cette réaction.
- Déterminer la composition molaire du système à l'instant initial.
- Que se passe-t-il juste après la mise en contact des constituants du système ?
- Déterminer la composition du mélange à l'équilibre.

2/ Au système précédent, à l'état d'équilibre chimique, on ajoute une masse  $m$  d'eau.

a) Comparer la valeur de la fonction des concentrations à celle de la constante d'équilibre juste après l'ajout de la quantité d'eau.

b) Dans quel sens évolue le système ?

c) Lorsque le nouvel équilibre est établi, la quantité d'acide éthanóique devient égale à une mole, en déduire la valeur de  $m$ .

### Exercice n°6

On prépare le mélange suivant :

-  $V_1 = 10,0$  mL d'une solution d'acide éthanóique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de concentration  $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;

-  $V_2 = 5,0$  mL d'une solution de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de concentration  $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;

-  $V_3 = 5,0$  mL d'une solution d'éthanoate de sodium  $\text{CH}_3\text{COONa}$  de concentration  $C_3 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;

-  $V_4 = 10,0$  mL d'une solution aqueuse d'ammoniac  $\text{NH}_3$  de concentration  $C_4 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

La constante d'équilibre relative à l'équation qui symbolise la réaction entre l'acide éthanóique et l'ammoniac est  $K = 2,5 \cdot 10^4$ .

1/ a) Ecrire l'équation qui symbolise la réaction entre l'acide éthanóique et l'ammoniac.

b) Cette réaction est-elle pratiquement totale ou limitée ?

b) Exprimer la loi d'action de masse pour cette réaction.

2/ a) Calculer la fonction des concentrations à l'instant initial.

b) Préciser le sens d'évolution spontanée de ce système chimique.

c) Calculer la composition molaire du système à l'équilibre dynamique.

### Exercice n°7

On mélange 7 mL d'acide éthanóique pur ( $d = 1,05$ ) avec 22,4 mL de butan-1-ol ( $d = 0,81$ ) et 5 gouttes d'acide sulfurique 2,5 M. La solution est ensuite répartie en essais de 2 mL chacun que l'on porte au bain marie bouillant. A différents instants  $t$ , on dose l'acide qui n'a pas réagi par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration égale à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Les résultats expérimentaux sont les suivants:

Temps (min)	0	5	15	30	45	60	75	90	120	165	180
$V_{\text{NaOH}}$ (mL)	16,65	13,60	8,60	5,40	4,01	3,45	3,20	3,10	2,95	2,65	2,64

- 1/ Déterminer les quantités d'acide éthanoïque et de butan-1-ol à l'état initial dans chaque essai.
- 2/ Déterminer les quantités de matière de toutes les entités présentes en solution aux différents instants  $t$ .
- 3/ Calculer les différentes valeurs prises par la fonction des concentrations.
- 4/ Quelle est la valeur de  $\Pi$  à l'équilibre dynamique ? Que représente cette valeur?

## Exercice n°8

On réalise l'hydrolyse d'un ester par action de l'eau à 50°C dans des tubes scellés. Chacun des tubes contient une mole d'ester et une mole d'eau. A différents instants, on dose l'acide formé par une solution titrée de soude, ce qui nous permet de déterminer la quantité d'ester:

Temps (h)	0	5	10	20	30	40	50	70	80	90	110
$n_{\text{ester}}$ (mol)	1	0,92	0,87	0,80	0,76	0,73	0,71	0,68	0,67	0,66	0,67

- 1/ a) Tracer la courbe qui donne la variation de la quantité d'ester en fonction du temps.  
 b) La courbe présente deux parties distinctes. Expliquer ce que représente chacune de ces parties.
- 2/ A l'instant de date  $t = 25$  h on a retiré un des tubes scellés et on a dosé son contenu. Sachant qu'à l'équivalence on a ajouté 0,255 mole de base, calculer la quantité d'ester contenue dans le tube à essai. Le résultat obtenu est-il en accord avec la valeur déduite de la courbe tracée précédemment ?
- 3/ Déterminer la constante d'équilibre de la réaction étudiée.
- 4/ Un système contenant à l'état initial 0,1 mol d'ester, 0,1 mol d'acide et 1 mol d'alcool peut-il être en état d'équilibre ? Si non quelle est la réaction qui s'y produit spontanément ?



Cette brosse à dents thermosensible pour enfant change de couleur (du jaune au vert) pour indiquer la durée de brossage.

*Pourquoi cette brosse à dents change-t-elle de couleur ?*

*Le déplacement d'équilibre de la couche thermosensible de la brosse est-il régit par une loi?*