

EXERCICE N° 1 :**L'équilibre chimique : des événements microscopiques à la constante d'équilibre**

Le déroulement de la réaction d'estérification peut être décrit à partir des événements microscopiques. Dans l'état initial contenant uniquement des molécules d'acide et d'alcool, seules les rencontres entre ses molécules provoquent une réaction dans un sens 1. Puisque le nombre de molécules d'acide et d'alcool diminue, lorsque on prend deux points au hasard dans l'espace, l'occurrence* du de deux points, l'un contenant une molécule d'acide et l'autre une molécule d'alcool, diminue : la transformation dans le sens 1 a moins souvent lieu. Dans le même temps, l'occurrence du choix de deux points, l'un contenant une molécule d'eau et l'autre une molécule d'ester, augmente : la transformation dans le sens 2, sens inverse du sens 1, a lieu de plus en plus souvent. Mais, par le fait même de son existence, la réaction dans le sens 2 va minimiser l'effet lié à la disparition de l'acide et de l'alcool. On s'approchera ainsi progressivement d'un état d'équilibre dans lequel les deux réactions ont lieu sans changement notable des quantités de chacun des composés. Ainsi, on saisit que la constante d'équilibre K traduit une relation macroscopique résultant des événements microscopiques.

D'après un article de Jérôme Randon - Bruxelles 1999.

*occurrence : circonstant

Questions :

- 1- Donner le nom de la réaction se produisant dans le sens 1 ainsi que celui de la réaction se produisant dans le sens 2.
- 2- Expliquer l'impossibilité de la production de la réaction dans le sens 2 à l'état initial.
- 3- Relever du texte ce qui montre l'équilibre chimique atteint est un équilibre dynamique.

EXERCICE N° 2 :

On prépare un mélange équimolaire d'un alcool (A) et d'un acide carboxylique (B).

De la préparation réalisée, on prélève 5 volumes égaux contenant chacun $n_0 = 0,05 \text{ mol}$ de (A) et $n_0 = 0,05 \text{ mol}$ de (B) et on les verse dans des tubes à essais numérotés de 1 à 5. On ajout au contenu de chacun des tubes quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. On munit chaque tube d'un réfrigérant (tube effilé) et on les plonge tous, à l'instant $t = 0$, dans un bain marie bouillant.

A des dates successives t , on sort un des tubes chauffés, numérotés de 1 à 4, et on verse immédiatement son contenu dans un erlenmeyer de 50 mL contenant initialement 10 mL d'eau glacée.

On dose, à chaque fois, l'acide restant dans chacun des tubes, par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration molaire $C = 2 \text{ mol.L}^{-1}$.

On obtient les résultats consignés dans le tableau ci-dessus, dans lequel on désigne par V le volume de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence.

Tube n°	1	2	3	4
t (min)	20	50	80	90
V (mL)	16,5	11,5	10	10

- 1) a- En supposant que la quantité d'acide sulfurique ajouté est négligeable devant celle de l'acide organique, montrer n_E de moles d'ester formées jusqu'à la date t s'écrit :

$$n_E = n_0 - C.V$$

b- * Déterminer les valeurs de n_E obtenues respectivement aux dates 20 min, 50 min, 80 min et 90 min.

* Parmi les valeurs trouvées, préciser celles qui correspondent à l'équilibre.

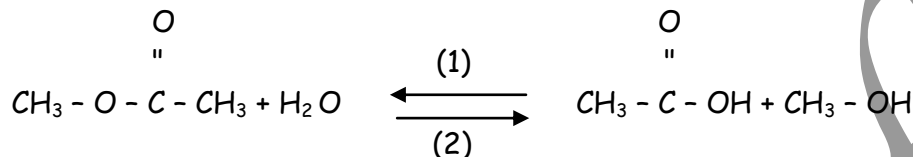
Justifier la réponse.

2) Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction d'estérification.

3) A l'instant $t = 100$ min, on ajoute une quantité d'eau, prise à la température du mélange réactionnel, au contenu du tube n°5. Préciser, en le justifiant, le sens dans lequel va évoluer le système.

EXERCICE N° 3 :

On réalise l'hydrolyse de l'éthanoate de méthyle l'équation de la réaction étant :



1) Préciser les caractères de cette réaction.

2) On mélange à une température θ_1 maintenue constante 2 moles d'ester avec 5 moles d'eau.

A l'équilibre dynamique il s'est formé 1 mole d'alcool.

a/ Déterminer la composition du mélange à l'équilibre.

b/ Montrer que la constante d'équilibre K relative à cette équation vaut 0,25.

c/ Si le mélange précédant (2 moles d'ester et 5 moles d'eau) a été maintenu à une température constante $\theta_2 > \theta_1$.

a / Qu'elle sera la composition du mélange à l'équilibre à la température θ_2 . Justifier .

β / Comparer les durées nécessaires pour atteindre les équilibres dynamiques aux températures θ_1 et θ_2 ? Justifier la réponse.

3) On mélange à $t = 0$: 0,1 mol d'acide, 0,15 mol d'alcool, 0,15 mol d'ester et 0,1 mol d'eau à l'instant $t_1 = 40$ min on dose l'acide existant dans le mélange par une solution de soude de concentration molaire $c_B = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ on trouve que le nombre de moles d'acide $n_{\text{acide}} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

a/ Montrer que le système à $t = 0$ n'est pas en équilibre et que la réaction d'estérification est spontanée.

b/ Calculer la vitesse moyenne de la réaction entre les instants $t = 0$ s et $t_1 = 40$ min .

c/ Calculer le volume de soude utilisé pour le dosage de l'acide à l'instant t_1 .

EXERCICE N° 4 :

On se propose dans une séance de travaux pratiques d'étudier la réaction d'estérification de l'acide éthanöique $\text{CH}_3\text{-COOH}$ par l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$

La réaction modélisant la transformation étudiée est $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{-OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

1) Chaque binôme dispose de 8 tubes à essais numérotés de 0 à 7, surmontés d'un réfrigérant à air et contenant chacun $37,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d'acide éthanöique et $37,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d'éthanol ainsi que une goutte sulfurique concentré. Le volume du mélange est de 5 mL.

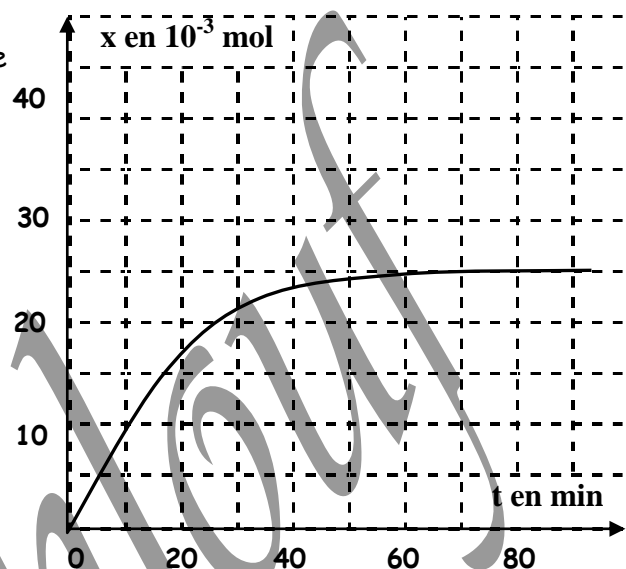
Les tubes sont placés dans un bain thermostaté à 70°C et on note l'heure au moment de la mise dans le bain thermostaté : c'est l'instant initial.

A une date t donnée, on sort un tube du bain thermostaté, on le place dans de la glace afin de refroidir rapidement et on effectue un dosage de l'acide éthanöique restant avec une solution titrée d'hydroxyde de sodium en présence de phénophtaléine.

- a- Quel est le rôle joué par l'acide sulfurique introduit dans le mélange initial ?
- b- Pourquoi les tubes numérotés de 0 à 7 sont-ils placés dans un bain thermostaté à une température supérieure à celle du laboratoire ?
- c- Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système étudié.

Déterminer l'avancement maximal x_{\max} de la réaction d'estérification étudiée.

2) l'étude précédente permet d'obtenir les variations de l'avancement x de cette réaction en fonction du temps. On peut alors tracer la courbe suivante :



a- Déterminer graphiquement la valeur de l'avancement final x_f de la réaction.

b- Calculer le taux d'avancement final $\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}}$ de cette réaction.

c- Déduire les deux principales caractéristiques d'une réaction d'estérification.

3) a- A la réaction étudiée, on associe la constante d'équilibre $K = 4$. Donner l'expression de K .

b- A l'instant $t_1 = 10$ min, la valeur de l'avancement x de la réaction est $x = 10^{-2}$ mol. Quelle est la valeur de la fonction des concentrations π pour ce mélange. Justifier que le mélange est encore en évolution à la date t_1 .

c- Pour une date t' supérieure à 1 heure, le système chimique est en équilibre dynamique. Expliquer cette expression. Que vaut alors π ?

d- Pour déplacer l'équilibre, on ajoute $12,5 \cdot 10^{-3}$ mol d'acide éthanóique supplémentaire. Déterminer le sens d'évolution du système. Déterminer les nouvelles valeurs de l'avancement à l'équilibre et du taux final de cette réaction.

EXERCICE N° 5 :

On étudie la **réaction d'estérification** de l'acide méthanoïque avec le **butan-1-ol**. Pour cela on mélange **19,2 mL d'acide** avec **55 mL d'alcool** et on maintient la température du mélange obtenu à une valeur θ constante.

1) Montrer que le mélange est équimolaire et que le nombre de mole de chacun des deux réactifs est de **0,5 mole**. On donne :

Masse volumique du **butan-1-ol** : $0,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

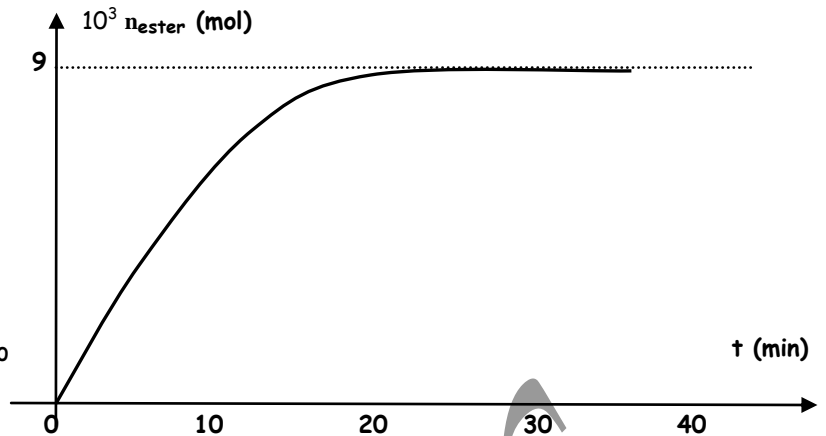
Masse volumique de l'**acide méthanoïque** : $1,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Les masses molaires atomiques : $C = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $H = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2) Ecrire l'équation de la réaction d'estérification et donner ses caractères.

3) On prélève un volume $V = 2 \text{ mL}$, du mélange toutes les **5 minutes** et après refroidissement on dose l'acide restant avec une solution de soude de concentration $C_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- a- Dresser le tableau d'évolution de cette réaction.
- b- Etablir l'expression de la quantité de matière d'acide restant dans le volume V à un instant t en fonction de la concentration C_B et du volume V_B de soude versée à l'équivalence.
- c- Calculer la quantité de matière d'acide n_0 contenu initialement dans le volume V .



d- Déduire l'expression de la quantité de matière d'ester formé dans le volume V à un instant t en fonction de n_0 , C_B , et V_B .

4) les différents dosages ont permis de tracer la courbe traduisant la variation du nombre de moles d'ester formé au cours du temps.

a- Déterminer la composition du mélange à un instant $t > 20$ min. Dans quel état se trouve alors le système ?

b- Définir et calculer la constante d'équilibre K de la réaction d'estérification étudiée.

5) On considère un mélange initial de 0,2 mol d'acide méthanoïque, 0,4 mol de butan-1-ol et 0,2 mol d'eau auquel on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique.

a- Quel est le rôle de l'acide sulfurique pour l'estérification ?

b- Dans sens évolue la réaction ? Déterminer la composition finale du système réactionnel.

EXERCICE N° 6 :

On étudie la cinétique de réaction d'estérification du butan-1-ol de formule semi-développée



Pour cela on dispose de 11 tubes à essais, et on réalise dans chacun de ces tubes, à l'instant $t = 0$.

Un mélange contenant n_0 mole d'acide éthanoïque et n_0 mole de butan-1-ol auxquelles on ajoute deux gouttes d'acide sulfurique concentré. On place immédiatement les tubes dans un bain-marie maintenu à une température de 60° C. Toutes les cinq minutes on verse de l'eau glacée dans l'un des tubes et on dose l'acide restant à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration connue. Ceci permet de tracer la courbe donnant les variations du nombre de moles d'ester formé $n_E(t)$ en fonction de t et correspondant à la figure ci-dessous.

1) Quels sont les effets des actes suivants

- L'utilisation de l'acide sulfurique concentré ?
- L'ajout d'eau glacée avant le dosage ?

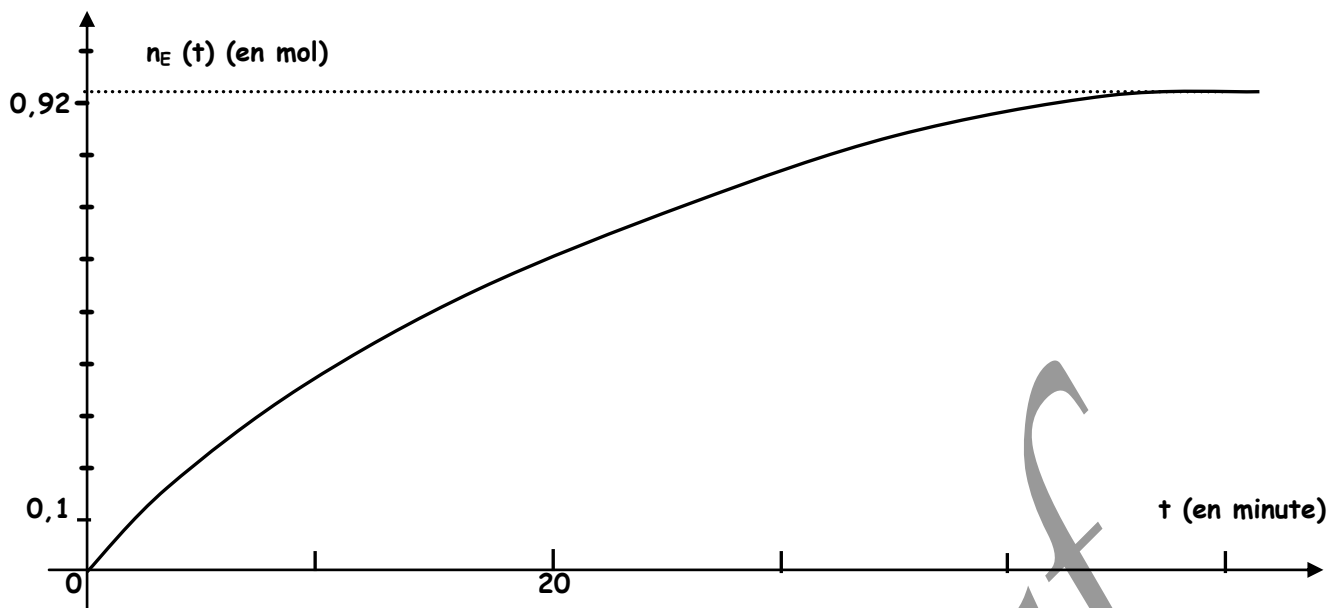
2) Lorsque l'équilibre dynamique est atteint la quantité d'alcool estérifié est $(\frac{2}{3} n_0)$ mole

A partir de la courbe $n_E(t)$, déduire la valeur de n_0 et celle de la constante d'équilibre K .

3) Définir la vitesse instantanée de la réaction. Déterminer sa valeur en $t_1 = 20$ minutes.

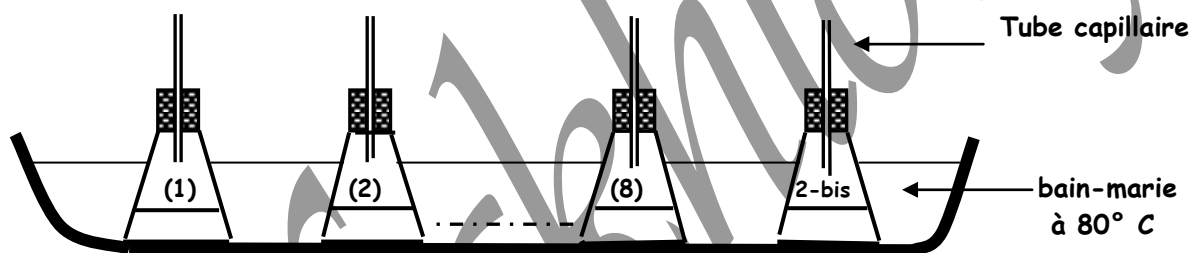
4) L'expérience précédente est refaite dans les mêmes conditions expérimentales, mais à 80° C.

Tracer approximativement la nouvelle allure de la courbe $n_E(t)$ sur le même graphique de la figure représentée ci-dessous.

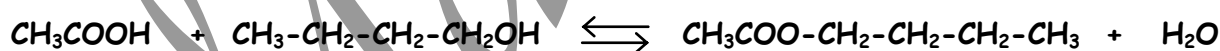


EXERCICE N° 7 :

A la date $t = 0$, neuf erlenmeyers, contenant chacun 0,06 mol de butan-1-ol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ et 0,06 mol d'acide éthanóïque CH_3COOH et surmontés chacun d'un tube capillaire, sont placés dans un bain-marie maintenu à une température constante et égale à 80°C selon le schéma e la figure ci-dessous.

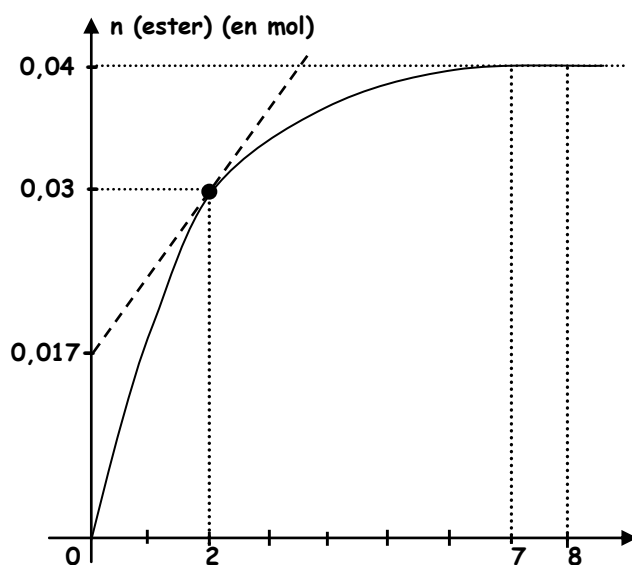


La réaction qui se produit a pour équation :



A chaque heure, on retire un erlenmeyer du bain-marie Dans l'ordre de 1 à 8 .On ajoute de l'eau glacée pour provoquer l'évolution de la réaction, puis on dose la quantité d'acide restant avec une solution de soude. Ceci permet de tracer la courbe de variation du Nombre de moles d'ester formé au cours du temps $n(\text{ester}) = f(t)$ représentée sur la figure ci-contre.

- 1) A la température du milieu réactionnel il se forme des vapeurs qui peuvent crée une surpression a l'intérieur de l'erlenmeyer .C'est pour cette raison qu'on ne le bouche pas et on le surmonte d'un tube capillaire dont l'un des rôles est de laisser le mélange réactionnel au contact de l'air libre afin d'éviter tout risque d'expérimentation.



Le second rôle du tube capillaire est-il

- de condenser les vapeurs d'ester formées et d'empêcher que l'un des constituants du mélange réactionnel ne s'échappe ?
- ou de rendre la réaction totale ?

2) définir la vitesse instantanée de la réaction et déterminer sa valeur à l'instant de date

$$t_1 = 2h$$

3) a- Comparer la composition du mélange réactionnel aux instants de dates $t_7 = 7h$ et $t_8 = 8h$.

Sachant que la réaction d'estérification est lente, limitée et athermique, laquelle ou lesquelles parmi ces trois caractéristiques sont confirmées par cette comparaison ? Justifier votre réponse.

b- En déduire que la constante d'équilibre à $80^\circ C$ associée à la réaction d'estérification étudiée est $K = 4$.

Préciser, en le justifiant, si à $20^\circ C$ la valeur de K serait supérieure, égale ou inférieure à 4.

4) l'erenmeyer n° 2 - bis est retiré du bain-marie à l'instant de date $t_1 = 2h$ sans ajout de l'eau glacée.

Il contient **0,03 mol d'acide, 0,03 mol d'alcool, 0,03 mol d'ester et 0,03 mol d'eau.**

a- Pour que les quantités d'alcool, d'acide et d'ester restent inchangées et égales respectivement à **0,03 mol** à partir de la date $t_1 = 2h$, préciser, en le justifiant, si à cette date l'on doit :

- ajouter un volume d'eau portée à $80^\circ C$.
- ou extraire, par un moyen approprié, une partie de l'eau formée au cours de la réaction d'estérification.

b- Déterminer alors le volume d'eau qu'il faudrait ajouter ou extraire de l'erenmeyer n° 2 - bis instantanément à la date $t_1 = 2h$.

On donne: masse volumique de l'eau = 1 g.cm^{-3} ; masse molaire moléculaire de l'eau = 18 g.mol^{-1}