

Exercice n°1 :

Un chimiste se propose de synthétiser un ester à odeur de banane (l'acétate d'iso-amyle) utilisé pour parfumer certaines confiseries.

Pour cela, il introduit dans un ballon, en prenant les précautions nécessaires :

- un volume $V_A = 8,6\text{mL}$ d'acide éthanoïque (de formule chimique $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ et de densité par rapport à l'eau $d=1,05$) ;
- un volume $V_B = 13,8\text{mL}$ de l'alcool iso-amyle de formule $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ (soit $0,15\text{ mol}$) ;

1) Montrer que le mélange initial (acide + alcool) est équimolaire.

On donne : $M_H = 1\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_C = 12\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_O = 16\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\rho_{\text{eau}} = 1\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

2) La réaction de synthèse est schématisée comme suit : acide éthanoïque + alcool \rightleftharpoons ester + eau

a- Citer les trois principales propriétés de cette réaction.

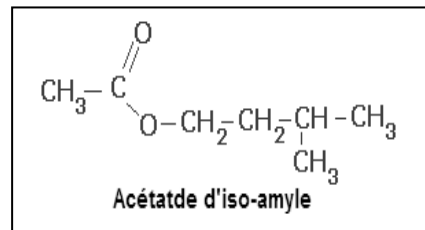
b- Dresser le tableau d'avancement décrivant l'évolution du système au cours du temps.

c- Déterminer la quantité maximale d'acétate d'iso-amyle que peut synthétiser ce chimiste sachant que la constante d'équilibre de la réaction de synthèse de l'ester est égale à 4.

3) Afin d'améliorer le rendement de cette réaction, le chimiste pense aux opérations suivantes :

- ajouter un catalyseur : l'acide sulfurique concentré par exemple.
- réaliser une distillation fractionnée consistant à éliminer progressivement l'eau formée.

Parmi ces deux propositions, choisir en justifiant celle qui vous semble raisonnable.



Exercice n°2 :

A un instant de date $t=0\text{s}$, on introduit dans un erlenmeyer $n_1=2\cdot 10^{-2}\text{mol}$ d'acide propanoïque $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, $n_2=1,58\cdot 10^{-2}\text{mol}$ d'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. On homogénéise le mélange et on le maintient, durant toute l'expérience, à une température $\theta=80^\circ\text{C}$.

L'équation de la réaction chimique s'écrit : $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$.

1/ a- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.

b- Déduire l'avancement maximal x_m de la réaction.

c- A l'équilibre, le nombre de mole d'acide restant est le double de l'alcool restant.

Calculer l'avancement final x_f de la réaction.

d- Calculer la valeur de la constante d'équilibre K de cette réaction.

e- A l'équilibre chimique, les deux réactions d'estérification et d'hydrolyse continuent-elles à se produire ? Expliquer.

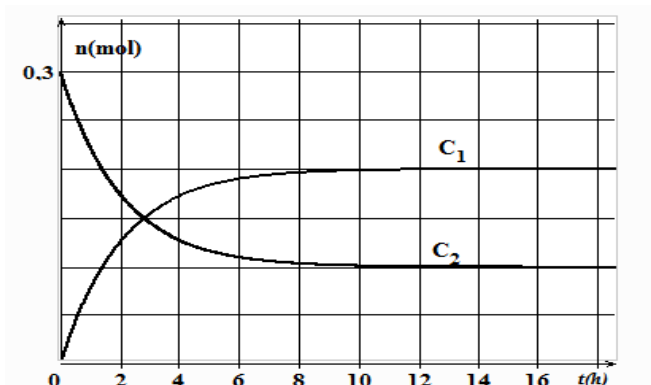
2/ A une date t_1 , on dose l'acide restant à l'aide d'une solution aqueuse d'hydrolyse NaOH de concentration $C_b=0,8\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A l'équivalence acido-basique, le volume de base versée est $V_b=12,5\text{mL}$.

- a- Faire un schéma annoté du dispositif de dosage.
- b- Déterminer l'avancement x_1 de la réaction à la date t_1 et déduire la composition du mélange.
- c- Montrer que l'équilibre chimique n'est pas atteint à cette date.

Exercice n°3 :

À $t=0$, on mélange 0,3 mol d'acide éthanoïque et 0,3 mol d'éthanol. Le milieu réactionnel est maintenu à une température égale à 25°C.

Les courbes C_1 et C_2 représentent l'évolution au cours du temps du nombre de mole d'acide n_A et du nombre de mole d'ester n_E .



L'équation de la réaction chimique s'écrit : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

1. a. Justifier que la courbe C_1 représente $n_E(t)$.
b. Dresser le tableau d'avancement du système chimique étudié.
2. a. Déterminer l'avancement maximal x_{max} et l'avancement final x_f
b. Calculer le taux d'avancement final τ_f et vérifier que cette réaction est limitée.
3. a. Montrer que la fonction de concentration s'exprime : $\pi = \left(\frac{\tau}{1-\tau}\right)^2$.
b. Calculer la valeur de $\pi_{\text{éq,dyn}}$ lorsque le système atteint l'état d'équilibre dynamique.
c. Donner le nom caractéristique de $\pi_{\text{éq,dyn}}$ et donner son symbole.
4. On réalise trois expériences numérotées de 1 à 3. Les conditions expérimentales de ces expériences sont dressées dans le tableau suivant :

Expérience	n_0 (acide)	n_0 (alcool)	T (°C)	Catalyseur
n°1	0,3	0,3	80	oui
n°2	0,3	0,4	80	non
n°3	0,4	0,4	25	non

Préciser en justifiant :

- l'expérience qui atteint l'état final plus rapidement.
- l'expérience qui donne le taux d'avancement final le plus élevé.

Exercice n°4:

Pour préparer l'éthanoate de méthyle $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, on introduit dans une ampoule bien fermée, une mole d'acide éthanoïque CH_3COOH et une mole de méthanol CH_3OH . L'ampoule est ensuite plongée dans un bain-marie maintenu à la température constante égale à 80°C.

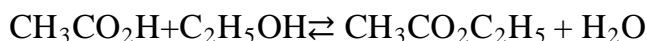
1. La réaction étudiée est une réaction d'estérification ou hydrolyse.
2. Dresser le tableau d'évolution du système étudiée.

- Lorsque la réaction atteint son état d'équilibre, on obtient 0,68 mol d'éthanoate de méthyle. Donner l'expression puis calculer la constante d'équilibre K de cette réaction.
- Choisir parmi les procédés suivants, ceux qui permettent d'augmenter le nombre de mole d'éthanoate de méthyle obtenu à l'état final. Justifier brièvement votre choix.
 - On utilise un catalyseur approprié.
 - Eliminer de l'eau au fur et à mesure de sa formation.
 - Introduire un excès d'alcool.
 - Elever la température du bain-marie.
- On recommence exactement la même expérience, mais en remplaçant le méthanol par l'éthanol. La constante d'équilibre K sera-elle modifiée ? Justifier.

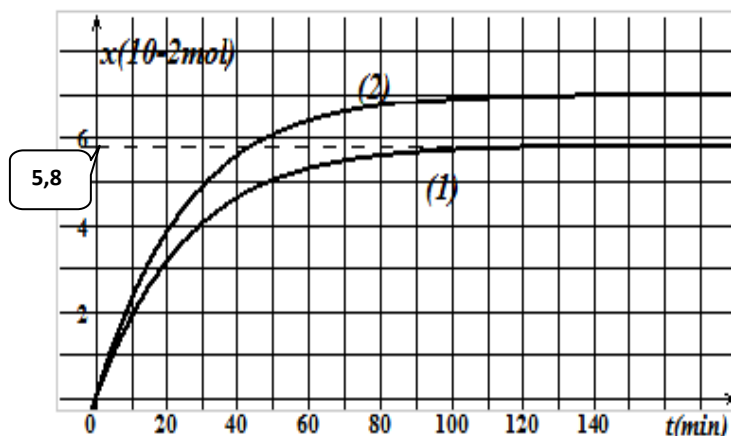
Exercice n°5:

On prépare deux mélanges (M_1) et (M_2) comportant chacun de l'éthanol, de l'acide éthanoïque et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

L'équation de la réaction s'écrit :



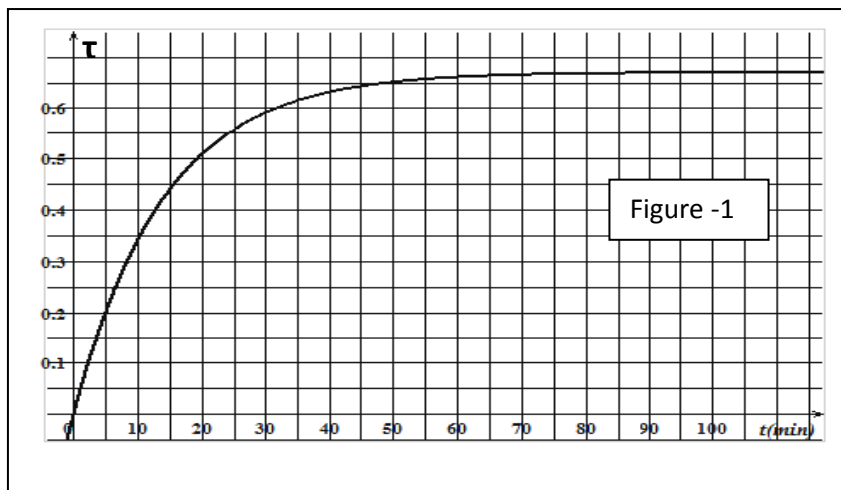
Une étude expérimentale des deux mélanges (M_1) et (M_2) permet de tracer respectivement les courbes (1) et (2) traduisant l'évolution de l'avancement x en fonction du temps.



- Sachant que le mélange (M_1) est équimolaire et que le taux d'avancement final $\tau_{F_1} = 0,67$
 - Déterminer la composition initiale dans chaque échantillon de ce mélange (M_1).
 - Calculer la constante d'équilibre K correspondant à la réaction qui se produit.
- Pour le mélange (M_2), la composition initiale dans chaque échantillon est $8,25 \cdot 10^{-2}$ mol d'éthanol et $16,5 \cdot 10^{-2}$ mol d'acide éthanoïque.
 - Déterminer la valeur du taux d'avancement final τ_{F_2} pour ce mélange (M_2).
 - Comparer τ_{F_1} à celle de τ_{F_2} et justifier l'écart trouver.
- Montrer que la constante d'équilibre K de cette réaction est indépendante de la composition initiale du mélange.

Exercice n°6 :

Pour étudier la réaction d'estérification entre l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, on prépare 11 ampoules numérotées de 1 à 11 et on introduit dans chacune d'elles, n_0 mol d'acide éthanoïque et n_0 mol d'éthanol et deux gouttes d'acide sulfurique concentré. Les ampoules sont ensuite scellées et placées, à un instant pris comme origine des temps, dans un bain marie maintenu à une température constante. Toutes les dix minutes, on retire, dans l'ordre de 1 à 10, une ampoule du bain marie; on y ajoute de l'eau glacée, puis on dose la quantité d'acide restant par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire $C = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les mesures faites ont permis de tracer la courbe de la figure 1, traduisant l'évolution du taux d'avancement de réaction en fonction du temps.



La réaction étudiée a pour équation chimique : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

1/ a- Déterminer graphiquement la valeur du taux d'avancement final τ_f de la réaction d'estérification. En déduire une première propriété caractéristique de cette réaction.

b- Dégager à partir de la courbe, une deuxième propriété de la réaction d'estérification.

2/ a- Dresser le tableau d'avancement de la réaction étudiée.

b- Montrer que la constante d'équilibre de cette réaction s'exprime par $K = \left(\frac{\tau_f}{1-\tau_f}\right)^2$.

c- Calculer la valeur de K

3/ Sachant que le dosage de la quantité d'acide éthanoïque restant dans l'ampoule n°10, à l'instant $t_{10}=50$ min, nécessite un volume $V=10$ mL de la solution d'hydroxyde de sodium, déterminer la valeur de n_0 .

4/ A l'instant, $t_{11}=60$ min, on retire l'ampoule n°11 du bain marie et on ajoute à son contenu une quantité d'eau prise à la température du mélange réactionnel.

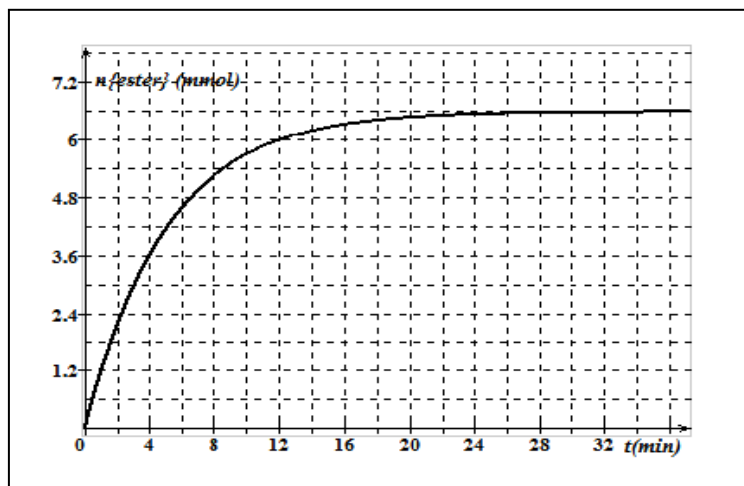
Préciser, en le justifiant, le sens dans lequel va évoluer le système.

Exercice n°7 :

A l'instant $t=0$ s, dix tubes à essai, munis tous de tubes capillaires jouant le rôle d'un réfrigérant, contenant chacun 0,01mol d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$; 0,01mol d'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et quelques gouttes d'acide sulfurique sont placés dans un bain marie à la température 60°C .

La réaction qui se produit a pour équation : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

A des intervalles de temps réguliers, on retire un tube à essai du bain marie, on verse son contenu dans un bécher contenant de l'eau glacée et on suit l'avancement de la réaction au cours du temps par dosage de l'acide éthanoïque restant avec une solution de soude NaOH titrée, ce qui permet de tracer la courbe de la figure ci-contre traduisant l'évolution du nombre de mole d'ester formés au cours du temps $n_{\text{ester}} = f(t)$.



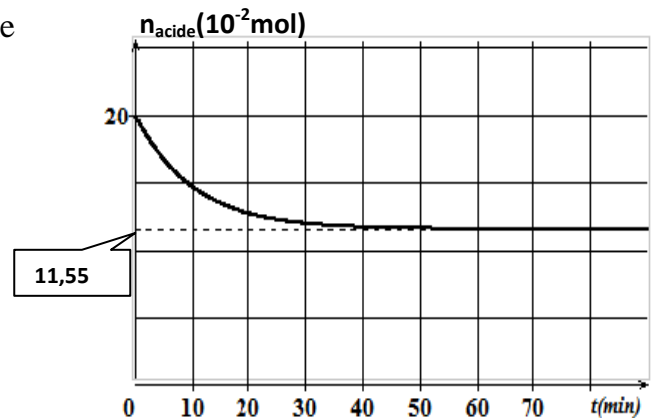
1. a. Dresser le tableau d'avancement de la réaction d'estérification étudié en précisant la valeur de l'avancement final x_f .
 - b. Déterminer l'avancement maximal x_m et déduire le taux d'avancement final τ_f de la réaction.
 - Préciser le caractère la réaction d'estérification mis en évidence.
 2. a. Déterminer les vitesses de la réaction aux instants $t_0=0\text{min}$ et $t_1=8\text{min}$.
 - b. Etudier l'évolution de la vitesse de cette réaction au cours du temps en précisant le facteur cinétique responsable.
 3. a. Donner l'expression de la constante d'équilibre K de cette réaction et calculer sa valeur.
 - b. Préciser en le justifiant, si un abaissement de la température influe sur la valeur de K .
 4. a. Donner la composition de mélange contenu dans le tube à essai à l'instant $t=8\text{min}$.
 - b. Déterminer, à $t=8\text{min}$, le volume d'eau à extraire ou à ajouter afin de maintenir constantes les quantités d'alcool, d'acide et d'ester à la température 60°C .
- On donne : $M_{\text{eau}}=18 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\rho_{\text{eau}}=1 \text{ g.mL}^{-1}$.

Exercice n°8:

On se propose d'étudier la réaction d'estérification entre l'acide éthanoïque et l'éthanol. L'équation chimique de cette réaction est $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Une étude expérimentale réalisée sur des échantillons comportant chacun n_1 mol d'acide éthanoïque et n_2 mol d'éthanol ($n_2 < n_1$) a permis de tracer la courbe $n_{\text{acide}}=f(t)$ traduisant l'évolution du nombre de mole d'acide éthanoïque en fonction du temps.

1. Dresser le tableau d'évolution du système chimique.
2. a. Déterminer graphiquement :
 - la quantité de matière initiale n_1 de l'acide éthanoïque.
 - la quantité de matière n_f de l'acide éthanoïque présent dans le mélange à la fin de réaction.
- b. En déduire l'avancement final x_f de la réaction d'estérification.



3. Le taux d'avancement de la réaction est : $\tau_f = 0,845$.

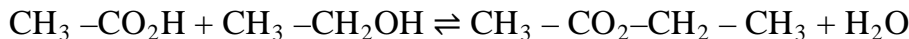
- a. Déterminer la valeur de n_2 .
- b. Exprimer la constante d'équilibre K de la réaction en fonction de n_1 , n_2 et x_f .

Calculer sa valeur.

4. a. Déterminer la valeur du taux d'avancement final τ'_f si le mélange initial était équimolaire.
- b. Comparer τ'_f à τ_f et en déduire, comment aurait-on pu augmenter le taux d'avancement final de la réaction d'estérification.

Exercice n°9:

Une réaction d'estérification peut être réalisée entre l'acide éthanoïque ($\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{H}$) et l'éthanol ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$) en présence d'acide sulfurique. L'équation associée à la réaction modélisant cette estérification s'écrit :



La constante d'équilibre K associée à cette estérification est $K = 4$.

Dans un bécher placé dans un bain d'eau glacée, on introduit un volume V_A d'acide éthanoïque, un volume V_B d'éthanol et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

Données:

	acide éthanoïque	éthanol
masse molaire M (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	60	46
masse volumique ρ (en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	1,05	0,79

- 1) a- Indiquer pourquoi il est nécessaire de placer initialement le bécher dans un bain d'eau glacée.
b- Justifier succinctement l'intérêt d'ajouter de l'acide sulfurique sachant qu'il ne participe pas à la transformation chimique étudiée.
- 2) Le mélange initial {acide + alcool} est équimolaire: la quantité d'acide introduite est égale à 0,20 mol. En utilisant les données, calculer les volumes V_A d'acide éthanoïque et V_B d'éthanol introduits dans le bécher.
- 3) Déterminer alors l'avancement maximal x_{max} de la réaction dans ces conditions.
- 4) Dans le cas d'une estérification qui serait réalisée à partir d'un mélange initial équimolaire de réactifs (0,20 mol d'éthanol et 0,20 mol d'acide éthanoïque).
 - a- Au bout d'une certaine durée, le système chimique est en état d'équilibre dynamique. Expliquer cette expression.
 - b- Dresser le tableau d'avancement correspondant à cette transformation chimique.
 - c- Écrire l'expression littérale de la constante d'équilibre K correspondante.
Déterminer la valeur de l'avancement x_{eq} à l'équilibre.
Exprimer le taux d'avancement final τ_f de cette réaction puis le calculer.
 - d- Déterminer la composition du mélange final.
- 5) On réalise un nouveau mélange initial (0,50 mol d'éthanol et 0,20 mol d'acide éthanoïque).
 - a- Calculer la valeur de l'avancement x'_{eq} à l'équilibre.
En déduire le taux d'avancement final τ'_f .
 - b- Conclure quant à l'influence des proportions initiales des réactifs sur le déplacement de l'équilibre