

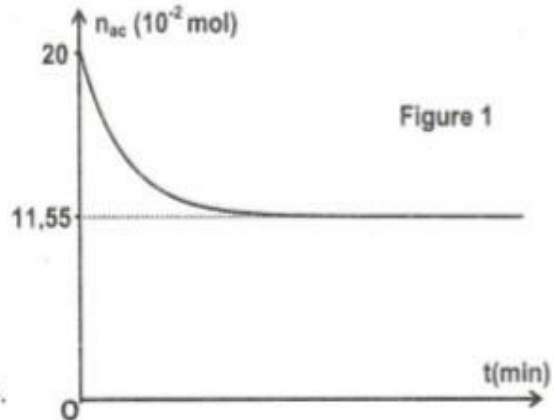
Exercice n°1

On se propose d'étudier la réaction d'estérification entre l'acide éthanoïque CH_3COOH et l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Cette réaction est symbolisée par l'équation suivante :



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 déterminer la quantité d'acide n_{ac} présent dans le mélange à différents instants, et par la suite de tracer la courbe de la figure 1.

- 1) Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique étudié.
- 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 la réaction.
 b- En déduire l'avancement final x_f de la réaction.
- 3) Le taux d'avancement final de la réaction est $\tau_f = 0,845$.
 - a- Déterminer la valeur de n_2 .
 - b- Donner en fonction de n_1 , n_2 et x_f , l'expression de la constante d'équilibre K de la réaction d'estérification. 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 . En déduire, comment aurait-on pu augmenter le taux d'avancement final de la réaction d'estérification.



Correction

1-	alcool	+	acide	\rightleftharpoons	ester	+	eau
t=0	n_2		n_1		0		0
t	n_2-x		n_1-x		x		x
t_f	n_2-x_f		n_1-x_f		x_f		x_f

2-a- La quantité de matière de l'acide éthanoïque $n_1 = 20 \cdot 10^{-2}$ mol.

La quantité de matière de l'acide éthanoïque présent dans le mélange est $n_f = 11,55 \cdot 10^{-2}$ mol.

b- L'avancement final x_f , on a $n_1 - x_f = n_f \Rightarrow x_f = n_1 - n_f$. A.N: $x_f = 8,45 \cdot 10^{-2}$ mol.

3-a- $\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{x_f}{n_2} \Rightarrow n_2 = \frac{x_f}{\tau_f} \Rightarrow$ A.N: $n_2 = 0,1$ mol.

b- $K = \frac{[\text{ester}]_{\text{éq}} [\text{eau}]_{\text{éq}}}{[\text{alcool}]_{\text{éq}} [\text{acide}]_{\text{éq}}}$; $K = \frac{1}{(0,1 - x_f)} \frac{x_f^2}{(0,2 - x_f)}$, A.N $K = 4$.

4-a- La valeur du taux d'avancement final τ'_f , On a $K = 4 = \frac{\tau_f'^2}{(1 - \tau_f')}$; A.N: $\tau_f' = 0,67$.

b- $\tau_f' < \tau_f$. Le mélange initial d'acide et d'alcool est non équimolaire.

Exercice n°2

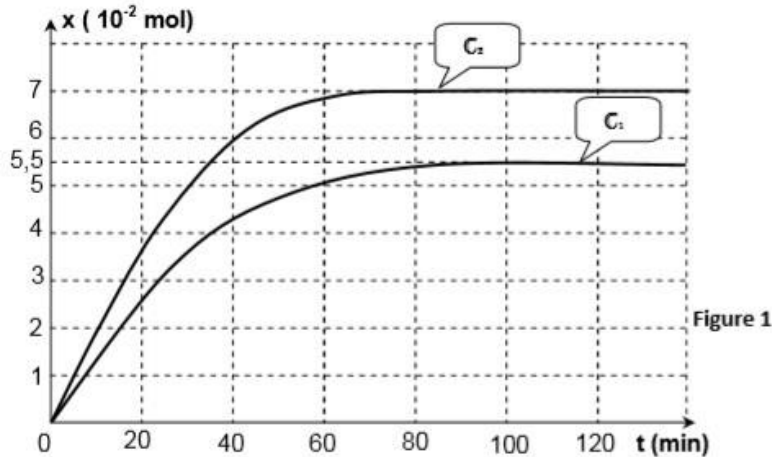
On prépare deux mélanges (M_1) et (M_2) comportant chacun de l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, de l'acide éthanóique CH_3COOH et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (dont on négligera le volume).

Pour chaque mélange, des échantillons à égal volume sont répartis en dix tubes à essais.

Les tubes sont placés à un instant de date $t = 0$ dans un bain-marie maintenu à une température constante $\theta_1 = 80^\circ\text{C}$. La réaction qui se produit est modélisée par l'équation suivante :



Une étude expérimentale appropriée permet de tracer pour (M_1) et (M_2), respectivement les courbes (C_1) et (C_2) (voir figure 1) traduisant l'évolution de l'avancement x au cours du temps.



- 1) Sachant que le mélange (M_1) est équimolaire et que le taux d'avancement final correspondant est $\tau_{F1} = 0,67$.
 - a- Déterminer la composition initiale dans chaque échantillon de ce mélange.
 - b- Calculer la constante d'équilibre K correspondant à la réaction qui se produit.
- 2) Pour le mélange (M_2), la composition initiale de chaque échantillon est de $8,25 \cdot 10^{-2}$ mol d'éthanol et de $16,5 \cdot 10^{-2}$ mol d'acide éthanóique.
 - a- Déterminer la valeur du taux d'avancement final τ_{F2} pour ce mélange.
 - b- Comparer la valeur de τ_{F1} à celle de τ_{F2} et justifier l'écart trouvé.
- 3) Montrer que la constante d'équilibre de la réaction d'estérification est indépendante de la composition initiale de chaque mélange en éthanol et en acide éthanóique.

Correction

1- a- $\tau_{F1} = x_{F1} / x_{\max 1} \Rightarrow x_{\max 1} = x_{F1} / \tau_{F1} ; x_{F1} = 5,5 \cdot 10^{-2}$ mol

$$x_{\max 1} = n_{\text{éthanol}} = n_{\text{ac. étha.}} = 8,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

b- $n_{\text{éthanol}f} = n_{\text{ac. étha.}f} = x_{\max 1} - x_{F1} = 2,7 \cdot 10^{-2}$ mol
à l'équilibre, la composition du mélange est :

$$n_{\text{éthanol}f} = n_{\text{ac. étha.}f} = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{ester}f} = n_{\text{eau}f} = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$K = 4,14$$

2- a-

Equation chimique	éthanol + ac. éthan. \rightleftharpoons ester + H_2O				
	Avanc.	Quantité de matière (en mol)			
Etat du système					
Initial	0	$8,25 \cdot 10^{-2}$	$16,5 \cdot 10^{-2}$	0	0
Interméd.	x	$8,25 \cdot 10^{-2} - x$	$16,5 \cdot 10^{-2} - x$	x	x
Final	x_f	$8,25 \cdot 10^{-2} - x_f$	$16,5 \cdot 10^{-2} - x_f$	x_f	x_f

$$x_{f2} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} ; x_{\max 2} = 8,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\tau_{F2} = x_{f2} / x_{\max 2} \Rightarrow \tau_{F2} = 0,848$$

b- $\tau_{F1} < \tau_{F2} \Rightarrow$ cet écart est du à la différence de la composition initiale des mélanges.

3- $K(M_2) = 4,13$

$$K(M_1) = 4,15$$

$$K(M_1) \approx K(M_2)$$

\Rightarrow La constante d'équilibre de la réaction d'estérification est indépendante de la composition initiale de chaque mélange.

Ayant la composition initiale du système et une courbe traduisant l'évolution de l'avancement x , on peut déterminer sa composition finale en dressant le tableau d'avancement.

Exercice n°3

On se propose d'étudier la réaction d'estérification de l'acide éthanoïque CH_3COOH avec l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Cette réaction est modélisée par l'équation suivante :



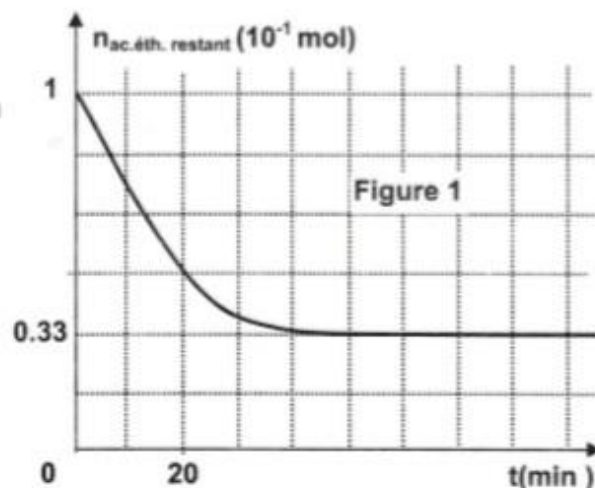
Une étude expérimentale réalisée sur des échantillons comportant chacun $17,2 \cdot 10^{-3}$ mol d'éthanol et $17,2 \cdot 10^{-3}$ mol d'acide éthanoïque, a permis de déterminer l'avancement final x_f de la réaction, $x_f = 11,5 \cdot 10^{-3}$ mol.

- 1) a- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique étudié.
b- Déterminer l'avancement maximal x_{max} de la réaction d'estérification.
c- En déduire le taux d'avancement final τ_f de cette réaction. La réaction étudiée est-elle totale ou limitée ? Justifier.
- 2) a- Déterminer la composition molaire du mélange réactionnel à l'équilibre dynamique.
b- En déduire la valeur de la constante d'équilibre K de la réaction d'estérification.
- 3) Dans les mêmes conditions expérimentales, on refait l'étude précédente, mais avec un mélange composé initialement de $34,4 \cdot 10^{-3}$ mol d'éthanol et $17,2 \cdot 10^{-3}$ mol d'acide éthanoïque. Dire, en le justifiant, si les affirmations ci-dessous sont vraies ou fausses.
 - **Affirmation 1** : le taux d'avancement final τ_f de la réaction reste inchangé.
 - **Affirmation 2** : la valeur de la constante d'équilibre K augmente.

Exercice n°4

A l'origine des dates $t = 0$, on considère un système chimique (S) où on mélange n_0 mol d'acide éthanoïque ($\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$) et n_0 mol d'éthanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$) en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique et à une température adéquate. Après des intervalles de temps donnés (de l'ordre de 10 min), on détermine la quantité d'acide éthanoïque restante. On trace la courbe de la figure 1, qui donne l'évolution de la quantité d'acide éthanoïque restante ($n_{\text{ac.éth. restant}}$) en fonction du temps t .

- 1) a- Préciser le rôle de l'acide sulfurique.
b- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système (S).
- 2) a- Donner l'expression de la loi d'action de masse relative à l'estérification.
b- Déterminer la valeur de n_0 .
c- Déterminer la composition du mélange lorsque (S) est à l'équilibre. En déduire la valeur de la constante d'équilibre K relative à l'estérification.



- 3) A un instant t_1 , on dose l'acide restant avec une solution aqueuse S_b d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_b = 2 \text{ mol.L}^{-1}$. Il a fallu verser un volume $V_{bE} = 25 \text{ mL}$ de S_b pour obtenir l'équivalence.

On suppose que le nombre de moles d'acide sulfurique est négligeable.

- a- Déterminer l'avancement x de la réaction d'estérification, à l'instant t_1 .
- b- Préciser, en le justifiant, si le système (S) est en état d'équilibre ou non, à l'instant t_1 .
- c- Déduire, à partir de la courbe de la figure 1, la valeur de t_1 .

1-a-

L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur, qui même en faibles proportions, il est capable d'accélérer la réaction sans être consommé.

1-b-

Equation de la réaction		$CH_3CO_2H + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons H_2O + C_4H_8O_2$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matières (mol)			
Initial	0	n_0	n_0	0	0
Intermédiaire	x	$n_0 - x$	$n_0 - x$	x	x
final	x_f	$n_0 - x_f$	$n_0 - x_f$	x_f	x_f

2-a-

A une température donnée, un système chimique est en équilibre lorsque sa composition devient invariante et telle que la fonction des concentrations π est égale à une constante K indépendante de sa composition initiale, appelée constante d'équilibre.

$$\pi_{eq} = K = \frac{[C_4H_8O_2]_{eq} \cdot [H_2O]_{eq}}{[CH_3CO_2H]_{eq} \cdot [CH_3CH_2OH]_{eq}}$$

2-b-

n_0 : Nombre de moles d'acide éthanique à $t = 0$. D'après le graphe $n_0 = 0,1 \text{ mol}$.

2-c-

D'après le graphe de la figure 1, $n_{\text{acide restant}} = 0,033 \text{ mol} = n_0 - x_f$

$$x_f = n_0 - n_{\text{acide restant}} = 0,066 \text{ mol}$$

Composition du mélange à l'équilibre :

$$n_{\text{acide}} = 0,033 \text{ mol}; \quad n_{\text{alcool}} = 0,033 \text{ mol}; \quad n_{\text{ester}} = 0,066 \text{ mol}; \quad n_{\text{eau}} = 0,066 \text{ mol}$$

$$\pi_{eq} = K = \frac{n_{\text{ester}} \cdot n_{\text{eau}}}{n_{\text{acide}} \cdot n_{\text{alcool}}} = 4.$$

3-a-

$$x = n_0 - n_{\text{acide restant}} = n_0 - C_D \cdot V_{DE}$$

$$\text{A.N: } x = 0,05 \text{ mol.}$$

3-b-

$$n_{\text{acide restant}} = n_0 - x = 0,05 \text{ mol} > n_{\text{acide restant à l'équilibre}}$$

Le système chimique à la date t_1 n'a pas encore atteint l'état d'équilibre chimique.

3-c-

D'après la courbe l'abscisse correspondant à $n_{\text{acide restant}} = 0,05 \text{ mol}$ est la date $t_1 = 20 \text{ min}$.

Exercice n°5

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 identiques numérotées de 1 à 11 et on introduit dans chacune d'elles, n_0 mol d'acide éthanoïque, 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 $C = 2 \text{ mol.L}^{-1}$. Les mesures faites ont permis de tracer la courbe de la **figure 1**, traduisant l'évolution du taux d'avancement de la réaction en fonction du temps.

La réaction étudiée a pour équation chimique: $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightleftharpoons[(2)]{(1)} \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

- 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 $t_{10} = 100 \text{ min}$, nécessite un volume $V = 10 \text{ mL}$ de la solution d'hydroxyde de sodium, déterminer la valeur de n_0 .
- 4- A l'instant $t_{11} = 110 \text{ min}$, 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.

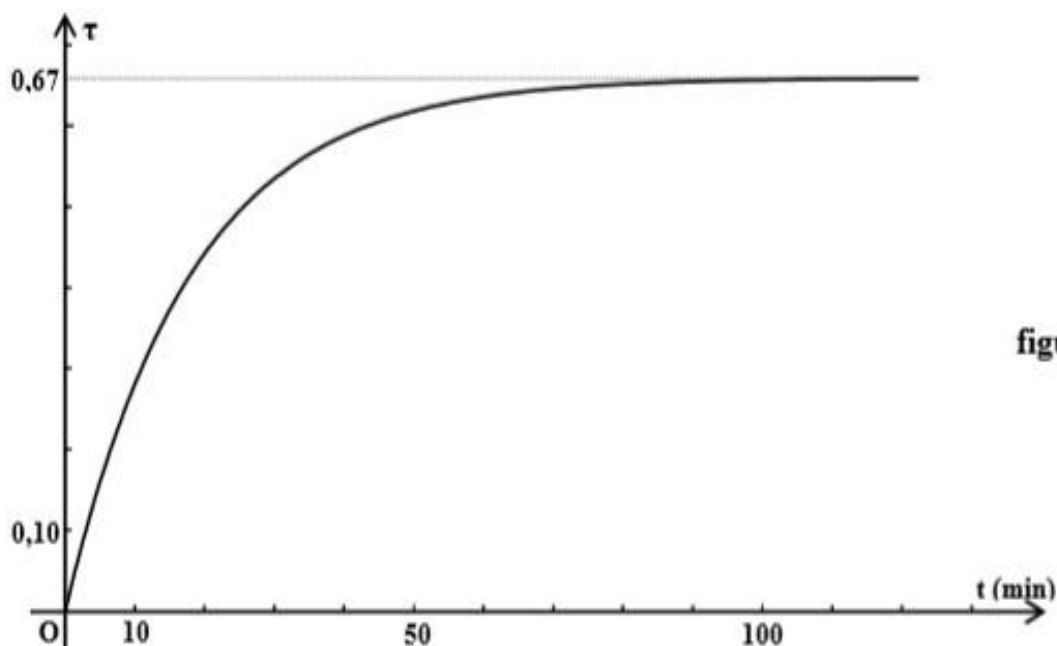
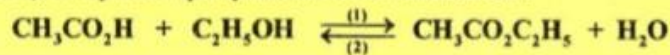


figure 1

Exercice n°6

L'éthanoate d'éthyle ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) est un ester utilisé comme agent de saveur dans l'industrie alimentaire. On le prépare au laboratoire par action de l'acide éthanoïque ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) sur l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). L'équation qui symbolise cette réaction est :



Pour étudier cette réaction, on procède comme suit: on introduit dans un erlenmeyer sec placé dans un bain d'eau glacée, une masse m_1 d'acide éthanoïque, une masse m_2 d'éthanol et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, pris comme catalyseur. Le mélange ainsi préparé est équimolaire. On le répartit de façon égale dans quatre tubes à essais placés préalablement dans un bain d'eau glacée. Chaque tube renferme une quantité n_0 mol de chaque réactif.

A un instant pris comme origine des temps, on place les tubes dans un bain thermostaté à 55°C , après les avoir équipés chacun d'un réfrigérant à air. Puis on dose, à des instants déterminés, les acides restants dans chacun des tubes par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration molaire $C_B = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, en présence d'un indicateur coloré approprié.

Une étude préalable a permis de déterminer le volume de la solution de soude nécessaire au titrage de l'acide sulfurique présent dans chacun des tubes. Les résultats expérimentaux des titrages successifs sont consignés dans le tableau ci-dessous, où V_B désigne le volume de la solution de soude nécessaire au titrage de l'acide éthanoïque seul.

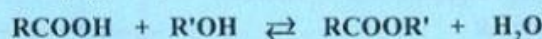
$t(\text{min})$	0	40	80	100
$V_B(\text{mL})$	15	8	5	5

- Donner le nom de la réaction étudiée.
- Préciser le rôle de l'indicateur coloré.
 - En raisonnant sur le contenu d'un tube, montrer qu'à un instant t donné, l'avancement de la réaction est donné par la relation: $x = n_0 - C_B \cdot V_B$.
- En utilisant la question 2-b et les résultats du tableau ci-dessus, déterminer :
 - la valeur de n_0 ;
 - les valeurs x_1 , x_2 et x_3 de l'avancement x respectivement aux instants $t_1 = 40 \text{ min}$, $t_2 = 80 \text{ min}$ et $t_3 = 100 \text{ min}$. En déduire la valeur de l'avancement final x_f de la réaction.
- Déterminer la valeur du taux d'avancement final τ_f de la réaction étudiée. En déduire une propriété caractéristique de cette réaction.
 - Dégager, à partir du tableau précédent, une autre propriété caractéristique de la réaction étudiée.
- Déterminer les valeurs de m_1 et m_2 .

Données : Masses molaires : $M(\text{H}) = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice n°6**Action d'un acide carboxylique sur un alcool**

Les esters sont fréquemment préparés par action directe d'un acide carboxylique sur un alcool:



Cette réaction a fait l'objet d'une des premières études précises sur les équilibres chimiques en phase liquide. Pour des quantités équimolaires d'acide et d'alcool mises en réaction, le milieu renferme à l'équilibre, une proportion d'ester et d'eau non pas sensible à la nature de l'acide mais à celle de l'alcool. Le taux d'avancement final τ_f de la réaction est de 0,67 pour les alcools primaires, 0,60 pour les alcools secondaires et reste inférieur à 0,10 pour les alcools tertiaires. En pratique, on déplace l'équilibre soit en mettant en réaction un grand excès d'alcool, soit en éliminant l'eau par distillation.

À température ambiante, un mélange équimolaire d'acide et d'alcool met plusieurs mois pour atteindre l'équilibre ; à 100°C , il faut plusieurs jours.

D'après un extrait d'un article écrit par Jacques METZGER : professeur de chimie organique à la faculté des sciences de Marseille. Encyclopédie Universalis.

- Nommer la réaction évoquée dans ce texte.
- Donner, en le justifiant à partir du texte, deux propriétés caractéristiques de cette réaction.
- En se référant au texte, donner deux procédés permettant d'améliorer le taux d'avancement final de cette réaction.
- Montrer que, dans le cas d'un mélange équimolaire d'acide et d'alcool, la constante d'équilibre de la réaction s'exprime par: $K = \left(\frac{\tau_f}{1 - \tau_f} \right)^2$.
 - Sachant que la constante d'équilibre K vaut 4 pour un alcool primaire et 2,25 pour un alcool secondaire, vérifier les valeurs des τ_f données dans le texte pour ces deux classes d'alcool.

Exercice n°7

En voulant préparer au laboratoire un ester (E), on procède comme suit : on réalise un mélange de **0,2 mol** de propan-1-ol et de **0,5 mol** d'acide méthanoïque et on lui ajoute avec précaution quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Puis, on divise le mélange en petits volumes égaux que l'on verse dans une série de tubes à essais identiques. Par la suite, on ferme chaque tube par un bouchon troué muni d'un tube effilé. Juste après, à un instant t_0 choisi comme origine des temps ($t_0 = 0$), on plonge tous les tubes dans un bain-marie maintenu à une température égale à **80°C** et on suit l'évolution du système par des dosages successifs de l'acide restant dans les différents tubes dégagés du bain-marie à des instants convenablement choisis. Les mesures faites ont permis de tracer la courbe (C) représentant l'évolution du nombre n de moles d'ester (E) au cours du temps (Fig.1).

1. Préciser le rôle :

- de l'acide sulfurique concentré ajouté au mélange,
- du tube effilé.

2. Déterminer graphiquement le nombre de moles d'ester obtenu à la fin de la réaction.

- Relever du graphique (C) deux propriétés caractéristiques de la réaction d'estérification. Justifier la réponse.
- Calculer sa constante d'équilibre.

4. Afin de modifier le nombre de moles d'ester (E) obtenues à l'équilibre, un groupe d'élèves propose d'agir sur le nombre de gouttes d'acide sulfurique concentré à ajouter au mélange initial, tandis qu'un autre groupe opte pour la modification de la quantité d'acide méthanoïque à mélanger avec les **0,2 mol** de propan-1-ol.

Préciser en le justifiant :

- la proposition convenable,
- le sens de la modification à faire si l'on désire aboutir à une augmentation du nombre de moles d'ester (E).

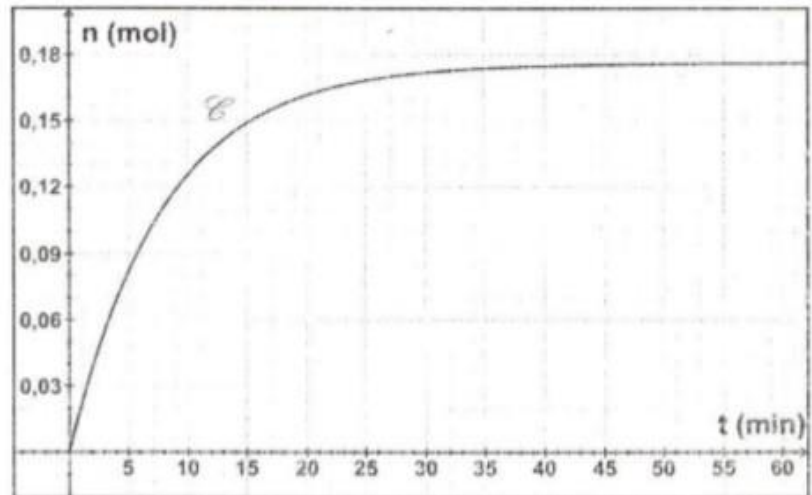


Fig.1

Correction

Exercice 1

- L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur
 - Le tube effilé joue le rôle de réfrigérant.

2. Nombre de mole d'ester obtenu : $n_{\text{ester}} \approx 0,176 \text{ mol}$

3. a) L'estérification est :

- lente parce qu'il lui a fallu beaucoup de temps pour qu'elle atteigne l'état final.
- limitée parce que n_{ester} de fin de réaction est inférieur au nombre de moles (0,2) du réactif limitant ($n_{\text{ester}} < 0,2 \text{ mol}$)

b) La constante d'équilibre k

$$k = \frac{(n_{\text{ester}})_{\text{éq}} (n_{\text{eau}})_{\text{éq}}}{(n_{\text{alcool}})_{\text{éq}} (n_{\text{acide}})_{\text{éq}}} = \frac{(0,176)^2}{(0,2 - 0,176) \cdot (0,5 - 0,176)} = 3,98$$

4. a) D'après la loi de modération, c'est la modification de la quantité d'un réactif qui peut entraîner la variation de la composition à l'équilibre et non pas la quantité du catalyseur.

→ La proposition convenable est la 2^{ème}.

b) Il faut augmenter la quantité d'acide méthanoïque initial.

Exercice n°8

Afin d'étudier expérimentalement la réaction d'estérification, on réalise un mélange **équimolaire** formé d'un monoacide carboxylique (A) et d'un alcool primaire (B), en phase liquide, auquel on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré dont on négligera le volume. Le mélange est réparti en des échantillons identiques dans des tubes à essai surmontés chacun d'un réfrigérant à air. Chaque échantillon contient initialement n_0 mol de (A) et n_0 mol de (B).

A l'instant initial $t = 0$, pris comme origine des temps, on place les tubes à essai dans un bain-marie porté à une température θ convenable. A des instants successifs t , on retire un des tubes chauffés et on verse immédiatement son contenu dans un erlenmeyer placé dans un bain d'eau glacée.

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

Les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe de la **figure 1** qui représente l'évolution de V_{BE} en fonction du temps, où V_{BE} désigne le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé pour atteindre l'équivalence du dosage de l'acide carboxylique restant à l'instant t .

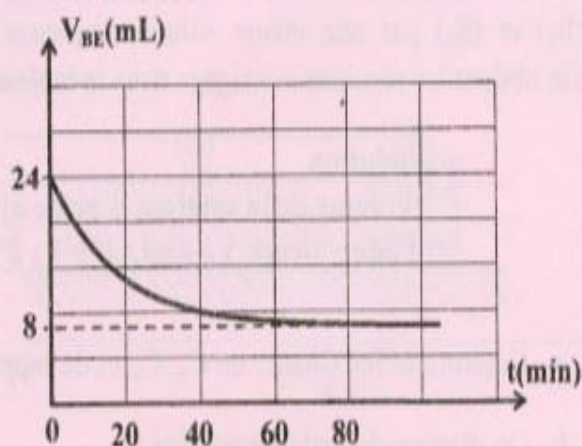


Figure 1

- 1) a- Indiquer le rôle du réfrigérant à air surmontant le tube à essai.
b- Expliquer pourquoi l'erlenmeyer est placé dans un bain d'eau glacée.
c- En exploitant la courbe de la **figure 1**, déterminer la valeur de n_0 .
- 2) On désigne par n_E le nombre de mole d'ester (E) formé, à l'instant t , dans un tube à essai.
a- Dresser le tableau descriptif en avancement x relatif à la réaction d'estérification.
b- Exprimer n_E en fonction de n_0 , C_B et V_{BE} .
c- Déterminer la valeur du taux d'avancement final τ_f de la réaction d'estérification. En déduire une caractéristique de cette réaction.

- 3) Montrer que la fonction des concentrations Π relative à cette réaction s'écrit : $\Pi = \left(\frac{n_0}{C_B \cdot V_{BE}} - 1 \right)^2$.

Calculer sa valeur à l'équilibre chimique.

- 4) On reprend l'expérience précédente, à la même température θ . A l'instant $t = 0$, chaque tube à essai contient un mélange non équimolaire formé de n_0 mol de l'acide carboxylique (A) et a mol de l'alcool primaire (B); avec $a > n_0$. Le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence lorsque l'équilibre chimique est atteint devient $V'_{BE} < 8 \text{ mL}$.
a- Préciser, en le justifiant, si le nouveau taux d'avancement final τ'_f de la réaction devient inférieur ou supérieur à τ_f (calculé à la question 2) c-).
b- Déduire l'intérêt pratique du choix d'un mélange initial non équimolaire.

Exercice n°9

Dans un bécher, on prépare un mélange équimolaire (**M**) d'un ester (**E**) et de l'eau, auquel on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré de volume négligeable. On répartit le mélange homogénéisé (**M**) en cinq volumes égaux contenant chacun n_0 mol de l'ester (**E**) et n_0 mol d'eau et on les verse dans des tubes à essai numérotés de 1 à 5.

On munit chaque tube à essai d'un bouchon surmonté d'un tube effilé et on les plonge tous, à l'instant $t = 0$, dans un bain-marie porté à une température θ convenable.

A des instants successifs t_i ($i = 1, 2, \dots, 5$), on sort respectivement l'un des tubes chauffés, numérotés de 1 à 5 et on verse immédiatement son contenu dans un erlenmeyer placé dans un bain d'eau glacée. On dose, à chaque fois, l'acide contenu dans chacun des tubes par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (**NaOH**) de concentration molaire $C = 2 \text{ mol.L}^{-1}$.

On désigne par V_{E3} , V_{E4} et V_{E5} les volumes de la solution aqueuse de **NaOH** nécessaires, à l'équivalence, pour doser l'acide carboxylique formé respectivement dans les tubes numérotés 3, 4 et 5. On obtient : $V_{E3} = V_{E4} = V_{E5} = 10 \text{ mL}$.

La constante d'équilibre relative à cette réaction d'hydrolyse est $K = 0,25$.

1) a- Dresser le tableau descriptif en avancement x relatif à la réaction d'hydrolyse étudiée dans un tube à essai.

b- Déterminer les avancements x_3 , x_4 et x_5 . En déduire l'avancement final x_f de la réaction étudiée.

2) Le taux d'avancement final de la réaction d'hydrolyse étudiée étant τ_f .

a- Montrer que : $\frac{\tau_f}{1 - \tau_f} = 0,5$. Calculer la valeur de τ_f .

b- En déduire la valeur de n_0 .

c- Déduire la quantité de matière initiale n_{E0} d'ester contenu dans le mélange (**M**).

3) Maintenant, on étudie la réaction d'hydrolyse de la même quantité de matière $n_{E0} = 0,3 \text{ mol}$ d'ester (**E**) avec une quantité de matière n_1 d'eau telle que $n_1 > n_{E0}$. Pour cela, on prépare un mélange (**M'**) contenant ces quantités de matière d'ester (**E**) et d'eau, auquel on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré de volume négligeable. On répartit le mélange homogénéisé (**M'**) en deux volumes égaux versés dans deux erlenmeyers L_a et L_b munis chacun d'un bouchon surmonté d'un tube effilé puis plongés, à un nouvel instant $t' = 0$, dans le bain-marie porté à la même température θ . Les contenus des deux erlenmeyers L_a et L_b sont respectivement retirés aux instants t_a et t_b et placés dans un bain d'eau glacée puis dosés. Les deux dosages sont effectués avec la même solution aqueuse de **NaOH** de concentration molaire $C = 2 \text{ mol.L}^{-1}$. Les volumes de la solution aqueuse de **NaOH** nécessaires, à l'équivalence, pour doser l'acide carboxylique formé dans L_a et L_b sont respectivement $V_{Ea} = 9,0 \text{ mL}$ et $V_{Eb} = 37,5 \text{ mL}$. Sachant que $t_b - t_a = 50 \text{ min}$ et que t_b correspond à l'instant auquel le mélange dans L_b atteint l'équilibre chimique :

a- déterminer la vitesse moyenne de la réaction d'hydrolyse dans L_b entre t_a et t_b ;

b- déterminer la valeur du taux d'avancement final τ'_f de la réaction étudiée ;

c- déterminer la valeur de n_1 .

Exercice n°10

Lors d'une séance de travaux pratiques, un enseignant demande à ses élèves de réaliser l'étude expérimentale quantitative de la réaction d'estérification entre l'éthanol et l'acide éthanoïque.

Dans un ballon propre, sec et mis dans un bain d'eau glacée, les élèves introduisent alors $a = 17,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'éthanol et $b \text{ mol}$ d'acide éthanoïque. Après agitation, ils répartissent ce mélange équitablement dans 10 ampoules propres, sèches, numérotées de 0 à 9 et placées dans un bain d'eau glacée. Chaque ampoule renferme ainsi un système chimique (S) contenant le dixième du mélange de départ.

A l'aide d'une pipette compte-gouttes, les élèves ajoutent avec précision 2 gouttes d'acide sulfurique concentré à chaque ampoule. Ils équipent chacune des ampoules numérotées de 1 à 9 d'un bouchon muni d'un tube capillaire en verre, les plongent simultanément dans un bain-marie chauffé à une température adéquate θ constante et déclenchent aussitôt le chronomètre: c'est l'instant initial $t_0 = 0$. A cet instant, les élèves versent le contenu de l'ampoule numéro 0 dans un erlenmeyer propre, puis, déterminent la quantité d'acide (éthanoïque + sulfurique) y présente initialement au moyen d'un dosage colorimétrique par une solution aqueuse (S_B) d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Ils notent alors le volume V_{BE_0} de la solution basique (S_B) ajouté pour atteindre l'équivalence acido-basique. A des instants t_i espacés régulièrement de 10 min, ils retirent l'ampoule numéro i (i de 1 à 9) du bain-marie et la placent dans le bain d'eau glacée, puis, effectuent le dosage de son contenu par la même solution (S_B). Ils notent alors le volume V_{BE_i} de la solution basique versé à l'équivalence relative à l'ampoule i concernée.

L'enseignant analyse les résultats obtenus et rejette les valeurs expérimentales relatives au dosage du contenu de chacune des ampoules numérotées 2, 4 et 9 en raison d'erreurs de manipulation commises par les élèves. Pour les autres ampoules, les résultats sont validés et consignés dans le tableau (I) de la feuille annexe (page 5/5). Une étude préalable montre que les 2 gouttes d'acide sulfurique utilisé dans cette manipulation sont neutralisées par un volume $V_{m,c} = 2,2 \text{ mL}$ de la solution basique (S_B).

- 1) Préciser l'intérêt de chacune des opérations manipulatoires suivantes:
 - a- on équipe chacune des ampoules numérotées de 1 à 9 d'un bouchon muni d'un tube capillaire en verre;
 - b- on plonge les ampoules numérotées de 1 à 9 dans un bain-marie chauffé à la température θ .
- 2) En raisonnant sur le contenu du système chimique (S), montrer qu'à l'instant t_i , l'avancement x_i de la réaction étudiée et correspondant à l'ampoule i , est exprimé par la relation: $x_i = C_B(V_{BE_0} - V_{BE_i})$.
- 3) En exploitant le tableau (I) de la feuille annexe (page 5/5):
 - a- déterminer le nombre de moles d'acide éthanoïque présent dans le système chimique (S) à l'instant initial $t_0 = 0$ et en déduire que le mélange réactionnel préparé au départ dans le ballon est équimolaire ;
 - b- donner l'état du système chimique (S) pour un instant t_i supérieur à 60 min ;
 - c- calculer l'avancement final x_f de la réaction étudiée et en déduire que la constante d'équilibre qui lui est associée est $K \approx 4$.
- 4) L'enseignant révèle les trois erreurs commises par ses élèves lors de la manipulation des ampoules numérotées 2, 4 et 9. Elles sont décrites dans le tableau (II) de la feuille annexe (page 5/5).
 - a- On désigne par x_2 et x_2' les avancements, à un même instant t_2 , de la réaction étudiée lorsque les élèves manipulent l'ampoule 2 respectivement erronément et correctement. On désigne également par x_4 et x_4' les avancements de cette réaction, à un même instant t_4 , lorsque les élèves manipulent l'ampoule 4 respectivement erronément et correctement. Comparer en le justifiant, x_2' à x_2 et x_4' à x_4 .
 - b- Pour l'ampoule numéro 9 ($t_9 = 90 \text{ min}$), le système chimique (S) est en équilibre et le volume de la solution (S_B) versé par les élèves pour atteindre l'équivalence acido-basique est : $V_{BE_9} = 8,7 \text{ mL}$.
 - b1- Expliquer pourquoi le volume de la solution basique versé à l'équivalence acido-basique dans le dosage relatif à l'ampoule 9 est supérieur à celui versé dans le dosage relatif à chacune des ampoules 6, 7 et 8, alors que le système chimique (S) est en équilibre dans ces quatre ampoules.
 - b2- Déterminer le nombre de moles d'ester obtenu par les élèves dans l'ampoule 9. Déduire $n_{0,\text{eau}}$.

Tableau (I)		Numéro i de l'ampoule	0	1	3	5	6	7	8
	Temps t_i (min)	0	10	30	50	60	70	80	
	Volume V_{BE_i} (mL)	19,5	14,9	10,4	8,6	8,0	8,0	8,0	

Tableau (II)		Description de l'erreur commise par les élèves
Ampoule 2		Les élèves ont oublié d'y ajouter les 2 gouttes d'acide sulfurique concentré.
Ampoule 4		Ils ne l'ont pas placée dans le bain d'eau glacée avant de procéder au dosage.
Ampoule 9		Cette ampoule n'était pas tout à fait sèche avant d'y verser le dixième du mélange de départ et d'y ajouter l'acide sulfurique concentré ; elle contenait au préalable une certaine quantité d'eau distillée supposée égale à $n_{0,\text{eau}} \text{ mol}$ à l'instant $t_0 = 0$.

Exercice n°11

On met à la disposition d'un groupe d'élèves deux flacons: un flacon (f_1) contenant un monoacide carboxylique pur (A) de formule brute $C_nH_{2n}O_2$ et un flacon (f_2) contenant de l'éthanol pur. Il est demandé à ce groupe d'élèves d'identifier l'acide (A) puis, d'étudier la réaction d'estérification entre cet acide et l'éthanol.

1- Identification de l'acide (A)

Toutes les solutions sont prises à 25°C , température à laquelle le produit ionique de l'eau est: $K_e = 10^{-14}$.

Pour identifier l'acide carboxylique (A), les élèves préparent un volume $V = 1 \text{ L}$ d'une solution (S_A) de concentration molaire C_A en faisant dissoudre, dans de l'eau distillée, une masse $m = 0,9 \text{ g}$ de l'acide (A).

Ensuite, ils réalisent un dosage pH-métrique d'un volume $V_A = 10 \text{ mL}$ de la solution (S_A) avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (base forte) de concentration molaire $C_B = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Après avoir tracé la courbe traduisant l'évolution du pH du mélange réactionnel en fonction du volume V_B de la solution d'hydroxyde de sodium ajouté, ils déterminent, par une méthode appropriée, les coordonnées du point d'équivalence ; les valeurs trouvées sont: $V_{BE} = 15 \text{ mL}$ et $\text{pH}_E = 8,3$.

- a- Justifier que l'acide (A) est faible.
- b- Déterminer la valeur de C_A .
- c- En déduire la formule semi-développée de l'acide (A).

$$\text{On donne : } M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1} ; M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1} ; M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}.$$

2- Etude de la réaction d'estérification entre l'acide (A) et l'éthanol

Une étude expérimentale réalisée sur des échantillons comportant chacun initialement $n_1 \text{ mol}$ de l'acide (A) et $n_2 \text{ mol}$ d'éthanol a permis aux élèves de déterminer la quantité n_{ac} de l'acide (A) présent dans un échantillon à différents instants. Les résultats de cette étude sont consignés dans le tableau ci-dessous:

t(min)	0	20	40	60	80	100
$n_{ac} (10^{-3} \text{ mol})$	12	6,8	3,9	2,7	2	2

- a- En exploitant le tableau précédent:
 - a₁- dégager une propriété caractéristique de la réaction d'estérification ;
 - a₂- donner la valeur de n_1 ;
 - a₃- déterminer la valeur de l'avancement final x_f de cette réaction.
- b- Sachant que la constante d'équilibre de la réaction étudiée est $K = 4$, montrer que $n_2 = 22,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.
- c- Calculer la valeur du taux d'avancement final τ_f de cette réaction. En déduire une autre propriété caractéristique de la réaction d'estérification.