

Exercice n°1 :

L'acide éthanoïque (A) de formule $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$ réagit avec le propanol (B) de formule $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, il se forme un ester et de l'eau.

Dans un bécher placé dans de l'eau glacée, on prépare un mélange (M) formé par : **0,375 mol** de l'acide (A), et **0,375 mol** de l'alcool (B) et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Après agitation, on prélève à dix reprises, un même volume de ce mélange que l'on introduit dans **10 tubes** à essai numérotés de **0 à 9**.

Le tube **n°0** est placé dans la glace, les autres tubes numérotés de **1 à 9** sont munis chacun d'un tube réfrigérant puis introduits, à **t = 0 h**, dans un bain thermostaté à **60°C**. A l'instant **t₁ = 0,25 h**, le tube **n°1** est placé dans l'eau glace et après quelques minutes on dose l'acide restant par une solution aqueuse de soude de concentration appropriée, on peut ainsi déterminer la quantité d'acide éthanoïque contenue dans ce tube.

Le contenu du tube **n°9** étant dosé à une date **t₉ = 3h**.

1/Ecrire, en formules semi-développées, l'équation de la réaction modélisant cette transformation.

2/Préciser le rôle de :

- a-L'acide sulfurique.
- b-Les tubes réfrigérants.

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

4/L'étude précédente a permis d'obtenir la courbe de la figure **n°1** donnant les variations de l'avancement **x** de cette réaction dans le mélange réactionnel (M) en fonction du temps.

- a-Déterminer la valeur du taux d'avancement final **τ_f** de la réaction.
- b-Dégager deux caractères de la réaction d'estérification.

5/a-Quel est la composition du mélange à l'instant **t₁ = 0,25 h** ?

b-En cinétique chimique, la date **t₁** porte un nom particulier, Quel est ce nom ?

6/Pour une date **t' ≥ 3 heures**, le système est en équilibre dynamique. Expliquer pourquoi l'équilibre chimique est dit dynamique ?

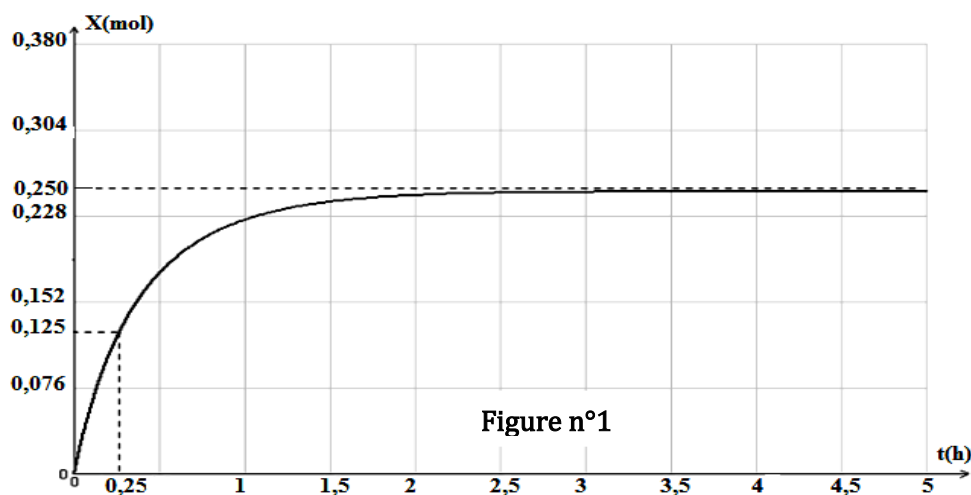


Figure n°1

Exercice n°2: Ds Bac Sc 2023 :

On donne : ➤ les masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : **C=12 ; O=16 ; H=1**

➤ La masse volumique de l'acide méthanoïque : **ρ=1,22 g.cm⁻³**.

➤ La constante d'équilibre de la réaction d'estérification $\left\{ \begin{array}{l} \text{d'un alcool primaire: } K = 4 \\ \text{d'un alcool secondaire: } K = 2,25 \end{array} \right.$

On se propose d'étudier la réaction d'estérification qui se produit entre l'acide méthanoïque **HCOOH** et un alcool (A). Pour cela on prépare un mélange contenant un volume **V** d'acide méthanoïque et une masse **m=162g** d'alcool (A) à l'état liquide de masse molaire **M**. On ajoute au mélange quelques gouttes d'acide sulfurique concentré puis on le répartit **équitablement en dix** erlenmeyers numérotés de **1 à 10**.

On scelle les erlenmeyers par des tubes capillaires et on les place à l'instant de date **t=0** dans un bain marie maintenu à température **θ** constante. Chaque erlenmeyer forme ainsi un système contenant **n₁ mol** d'acide méthanoïque et **n₂ mol** d'alcool (A) avec **n₂ < n₁**.

A des instants t_i choisis, on fait sortir l'erenmeyer n°i qu'on ajoute de l'eau glacée puis on dose l'acide méthanoïque restant par une solution aqueuse de soude de concentration molaire C_B en présence de phénolphthaléine. Les courbes (C_1) et (C_2) de la **figure -1** donnant l'évolution au cours du temps des quantités de matière d'acide restant et d'ester formé dans chaque erlenmeyer.

La courbe (C_2) est incomplète.

1/Dresser le tableau descriptif d'avancement relatif à la réaction d'estérification qui se produit dans chaque erlenmeyer.

2/Compléter le **tableau-1**.

3/a-Montrer que la courbe (C_1) correspond à $n_{\text{(ester)}}=f(t)$.

b-Déterminer alors n_1 et l'avancement final x_f .

c-Compléter sur la **figure-1** la courbe (C_2).

d-Déterminer la vitesse maximale de la réaction d'estérification.

4/Sachant que le taux d'avancement final de la réaction vaut $\tau_f = \frac{2}{3}$, montrer que $n_2=0,27$.

5/Déterminer les valeurs de V et M .

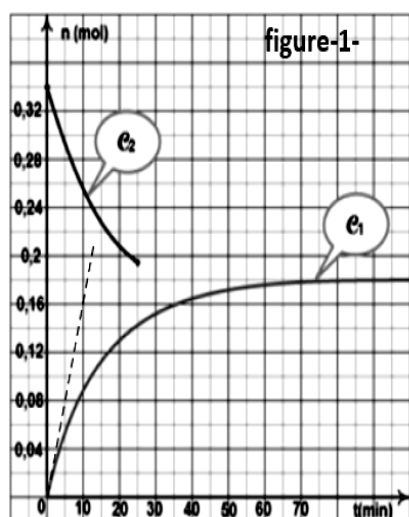
6/La constante d'équilibre associée à la réaction étudiée est donnée par la relation : $K = \frac{\tau_f^2}{\left(\frac{n_1}{n_2} - \tau_f\right)(1 - \tau_f)}$

a-Calculer K . Déduire la classe de l'alcool (A).

b-b₁-Calculer la valeur du taux d'avancement final τ'_f si on part d'un mélange équimolaire d'acide méthanoïque et d'alcool (A) ?

b₂-Comparer τ'_f et τ_f et déduire l'intérêt pratique d'utiliser un mélange équimolaire ?

tableau-1-



Opération	Le but de cette opération
Le scellement de chaque erlenmeyer par un tube capillaire	
L'ajout au mélange de quelques gouttes d'acide sulfurique	
L'ajout de phénolphthaléine avant le dosage.	

Exercice n°3: DS Bac Math 2022 :

Afin d'étudier expérimentalement la réaction d'hydrolyse, on réalise un mélange (M_1) formé d'un ester (E) et d'eau en phase liquide, auquel on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré dont on négligera le volume. On repartit le mélange homogène (M) en 9 volumes égaux contenant chacun **0,15mol** de l'ester (E) et **0,15mol** d'eau et on les verse dans des tubes à essais numérotés de 1 à 9.

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

A des instants t_i espacés régulièrement de 10min, on retire le tube numéro i (i de 1 à 9) du bain marie et le place dans un bain d'eau glacée.

On dose, à chaque fois, l'acide carboxylique formé dans chacun des tubes par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($NaOH$) de concentration $C=2\text{mol.L}^{-1}$ et on note alors le volume V_{BE} de la solution basique versée à l'équivalence relative au tube i concerné.

A partir de l'instant $t=60\text{min}$ le volume de l'hydroxyde de sodium ($NaOH$) reste inchangé tel que :

$$V_{BE7} = V_{BE8} = V_{BE9}.$$

Les résultats sont validés et consignés dans le tableau suivant :

Numéro i de tube	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temps $t_i(\text{min})$	0	10	20	30	40	50	60	70	80
Volume V_{BEi}	0	12,5	21	23,6	24,2	24,6	?	?	?

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

1/Préciser l'intérêt de chacune des opérations suivantes :

- ✎ On équipe chacun des tubes numérotés de 1 à 9 d'un bouchon muni d'un tube enfilé ;
- ✎ On plonge les tubes numérotés de 1 à 9 dans un bain d'eau glacée.

2/Dresser le tableau descriptif en avancement x relatif à la réaction d'hydrolyse étudiée dans un tube à essai.

3/a-Montrer que $\frac{\tau_f}{1-\tau_f}=0,5$.

b-Calculer la valeur de τ_f . En déduire une caractéristique de cette réaction.

c-Déterminer les volumes de l'hydroxyde de sodium **NaOH** : V_{BE7} ; V_{BE8} et V_{BE9} .

4/Déterminer la vitesse moyenne de la réaction d'hydrolyse entre t_2 et t_7 .

5/A la date **$t=70\text{min}$** , on ajoute au mélange (M), **$n_0\text{mol}$** d'éthanol et **$0,8\text{mol}$** d'ester.

a-Exprimer la fonction des concentrations, relative à la réaction d'hydrolyse, en fonction de n_0 .

b-Déterminer la valeur de n_0 pour que le système chimique évolue spontanément dans le sens d'estérification.

Exercice n°4:

On introduit **$0,2\text{mol}$** d'eau et **$0,2\text{mol}$** d'un ester **E** ayant pour formule brute **$C_5H_{10}O_2$** . On ferme le récipient et on porte le mélange à **70°C** .

1/Ecrire l'équation de la réaction sachant qu'il se forme un alcool primaire ayant pour masse molaire

$$M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$$

2/A l'équilibre, le mélange contient **$66,68\%$** en mol d'ester,

a-Déterminer le taux d'avancement final de la réaction

b-Montrer que la constante d'équilibre est donnée par $K = \frac{\tau_f^2}{(1-\tau_f)^2}$. La calculer.

3/On prépare un mélange identique au premier et on le partage en **4** tubes numérotés **1,2,3** et **4** puis on ajoute **2** gouttes d'acide sulfurique dans chacun des tubes **3** et **4** et on porte les tubes **2** et **4** à **100°C** . Le tube **1** est maintenu à température ambiante.

A un instant de date **$t_1 = 10\text{min}$** , on dose rapidement les **4 tubes** par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration **$C = 2 \text{ mol.L}^{-1}$** , les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tube	1	2	3	4
$V_B \text{ de NaOH (cm}^3\text{)}$	2	7,5	6	8,3

a-Déterminer l'avancement de la réaction dans chaque tube à l'instant de date t_1 .

b-Montrer que les quatre expériences permettent de mettre en évidence les facteurs cinétiques dont dépend la vitesse de la réaction.

c-Déterminer la vitesse moyenne de la réaction la plus rapide entre les instants de dates $t_0 = 0$ et t_1 .

d-Parmi les **4** tubes y a-t-il un système en équilibre ? Justifier.

Exercice n°5:

Pour étudier la réaction d'estérification, on prépare un mélange (M) de volume **$V=50\text{mL}$** contenant **$n_{0A}\text{mol}$** d'un alcool (A), **$n_{0B}\text{mol}$** d'un acide carboxylique (B) et quelques gouttes d'acide sulfurique.

A l'aide d'une pipette, on effectue des prélèvements de **5mL** du mélange (M) dans **10 tubes** scellés.

Le tube **n^0** est gardé à froid, les autres sont placés à l'instant **$t=0$** dans un bain marie à une température θ constante. A différents instants de la réaction, on retire successivement les tubes du bain marie que l'on refroidit brusquement puis on dose l'acide restant dans chaque tube par une solution de soude de concentration molaire **C_B** en présence de quelques gouttes de phénolphthaléine.

On négligera le volume de l'acide sulfurique et on ne tiendra pas compte de son dosage.

On donne le volume **V_{BE}** de la solution de soude versé à l'équivalence dans les tubes suivants :

➤ Tube **n^0** : **$V_{BE0}=28\text{mL}$** .

➤ Tubes **$n^0 8$** et **$n^0 9$** : **$V_{BE8}=V_{BE9}=15,5\text{mL}$**

1/Dresser le tableau d'avancement de la réaction qui se produit dans le mélange (M).

2/a-Montrer qu'à chaque instant de la réaction, la quantité d'alcool dans le mélange (M) est donnée par la relation :

$$n_A = n_{0A} - 10C_B(V_{BE0} - V_{BE}).$$

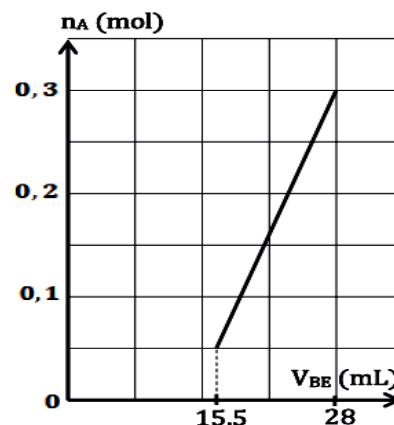
b-La courbe de la figure ci-contre traduit les variations de n_A en fonction de V_{BE} . Déduire graphiquement n_{0A} et C_B .

c-Déterminer la quantité initiale n_{0B} de l'acide carboxylique (B)

d-Montrer que l'avancement de la réaction lorsque l'équilibre dynamique du mélange (M) est atteint est **$x_{\text{eq}}=0,25\text{mol}$** .

3/a-Montrer que la constante d'équilibre de la réaction étudiée est : **$K \cong 4$** .

b-Préciser en le justifiant l'influence d'une augmentation de la température du bain marie :



✱ Sur la constante d'équilibre K

✱ Sur le volume V_{BE} nécessaire au dosage de l'acide à un instant t donné de la réaction avant d'atteindre l'équilibre dynamique.

4/Le contenu du tube n°9 étant en équilibre, on lui ajoute a mol d'acide puis on le remet dans le bain marie à une nouvelle origine des temps $t'=0s$.

a-Préciser en le justifiant le sens d'évolution spontanée du système.

b-Lorsque l'équilibre est de nouveau atteint, le dosage de l'acide restant dans ce tube avec la même solution de soude nécessite un volume $V_{BE}=10mL$ pour observer une coloration rose persistante.

b₁-Montrer que l'avancement de la réaction dans le tube n°9 entre l'instant $t'=0s$ et l'instant d'équilibre est : $x'_{eq} = 11mmol$.

b₂-Déterminer le nombre de mole a d'alcool ajouté.

Exercice n°6:

On étudie la réaction d'estérification entre un alcool primaire (A) et un acide carboxylique (B).

Elle produit un ester (E) et de l'eau. A un instant, pris comme origine des temps ($t=0$), on prépare, à la température θ , un mélange de volume $V=76 mL$ contenant $0,8 mol$ de l'alcool (A) et $0,5 mol$ de l'acide (B) en présence de deux gouttes d'acide sulfurique jouant le rôle de catalyseur.

Lorsque l'équilibre chimique est atteint, le mélange réactionnel contient **7,69%** en moles d'acide (B).

1/a-Montrer que l'avancement de la réaction à l'équilibre est : $x_{eq} = 0,4mol$.

b-Déduire en le justifiant si la réaction étudiée est totale ou limitée.

c-Exprimer la constante d'équilibre K de la réaction en fonction de x_{eq} et calculer sa valeur.

2/Préciser en le justifiant si une augmentation de la température modifie la valeur de x_{eq} et celle de K .

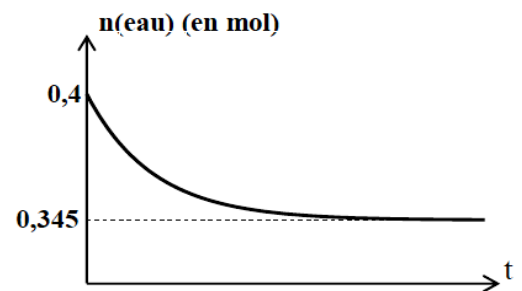
3/L'acide restant à l'équilibre, dans un prélèvement de **1,5 mL**, est dosé à un instant t_0 par une solution de soude de concentration molaire $C=0,1mol.L^{-1}$ en présence de quelques goutte de phénolphthaléine.

Déterminer le volume V_{BE} de la solution de soude nécessaire au virage de l'indicateur coloré.

On néglige le dosage de l'acide sulfurique.

4/L'équilibre chimique étant atteint, on ajoute au mélange de volume **76 mL**, à une nouvelle origine des temps, **0,1mol** de l'acide (B) et a mol de l'ester (E).

La courbe de la figure ci-contre représente l'évolution de la quantité d'eau en fonction du temps.



a-Préciser en le justifiant le sens d'évolution de la réaction

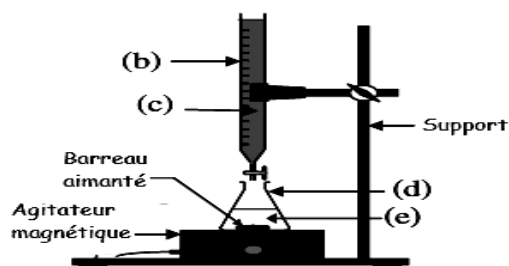
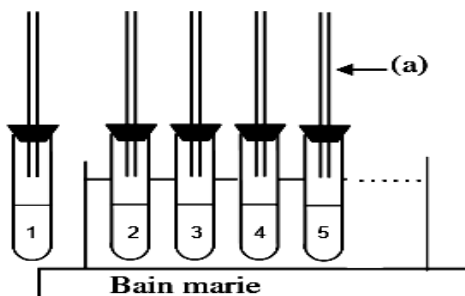
b-Déterminer l'avancement de la réaction lorsque l'équilibre chimique est de nouveau atteint.

c-Déterminer la valeur de a .

Exercice n°7:

Pour étudier la réaction d'estérification, on prépare un mélange équimolaire (M) de volume $V=40mL$ contenant a mol d'acide méthanoïque ($HCOOH$) et a mol de méthanol (CH_3OH) et quelques gouttes d'acide sulfurique (H_2SO_4).

A l'aide d'une pipette graduée, on effectue des prélèvements de **4mL** du mélange (M) dans une série de **10** tubes scellés. Le tube n°1 est gardé à froid, les autres sont placés à l'instant $t=0$ dans un bain marie à une température $\theta = 100^{\circ}C$. A différents instants de la réaction, on retire les tubes du bain marie que l'on refroidit brusquement puis on dose l'acide dans chaque tube par une solution de soude de concentration C_B .



1/a-Une étape, non mentionnée dans l'énoncée, est nécessaire avant d'effectuer le dosage.

Dire laquelle et préciser son intérêt.

b-Attribuer à chacune des lettres (a), (b), (c) et (d) le nom qui convient.

2/a-Dresser le tableau d'avancement de la réaction qui se produit dans chaque tube.

b-Montrer que l'avancement x de la réaction dans chaque tube est lié au volume V_{BE} , de la solution de soude versée à l'équivalence, par la relation : $V_{BE} = -\frac{x}{C_B} + V_{BE0}$ avec V_{BE0} , le volume de soude ajouté à $t=0$.

3/La **figure -1** ci après représente la variation du volume V_{BE} , de la solution de soude versée à l'équivalence, en fonction de l'avancement x de la réaction dans chaque tube.

Déterminer :

a-La concentration C_B de la solution titrante.

b-Le volume V_{BE0} .

4/Sachant que les volumes de soude ajoutés lors du dosage de l'acide dans les deux derniers tubes aux deux instants différents, sont égaux à $V_{BE}=10\text{mL}$ et que la quantité de matière d'alcool à l'équilibre est $n(\text{CH}_3\text{OH})=1,6 \cdot 10^{-2}\text{mol}$.

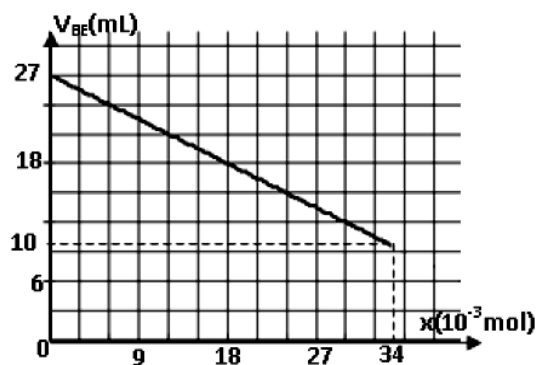
Déterminer :

a-L'avancement final x_f de la réaction.

b-Le nombre de moles initial a de l'acide méthanoïque dans le mélange (**M**).

c-Le taux d'avancement final de la réaction.

d-Déduire, en le justifiant, si la réaction d'estérification est limitée ou totale.



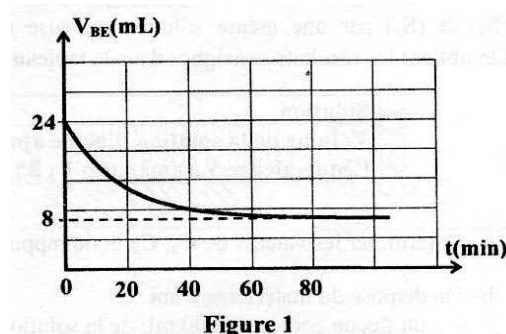
Exercice n°8:

A fin 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 reparti en des échantillons identiques dans des tubes à essais surmontés chacun d'un réfrigérant à air. Chaque échantillon contient initialement n_0 mol de (**A**) et n_0 mol de (**B**).

A un 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 .



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 d'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: