

Ex. n°1 : (Contrôle 2008 Maths-Sciences)

A une température θ_1 maintenue constante, on prépare un mélange équimolaire d'acide éthanoïque ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) et de butan-1-ol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) additionné de deux gouttes d'acide sulfurique concentré. On suit l'évolution de la réaction en évaluant la quantité d'acide restant en fonction du temps. Les mesures faites permettent de tracer les courbes traduisant l'évolution des quantités d'ester formé et d'acide restant en fonction du temps (figure 1).

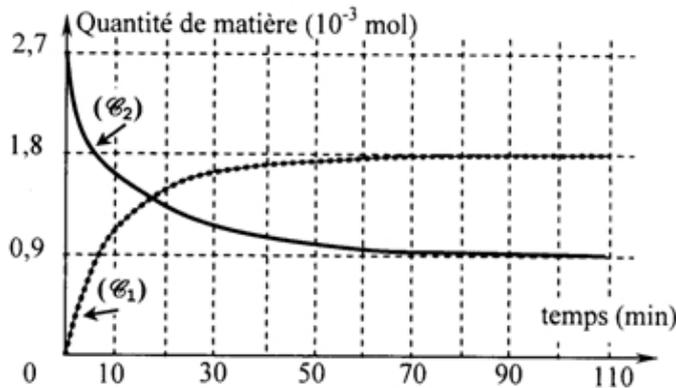
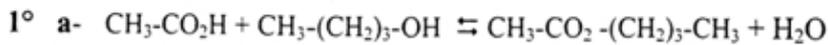


figure 1

- 1) a – Ecrire l'équation-bilan de la réaction chimique.
b – Quel est le rôle de l'acide sulfurique additionné ?
- 2) a – Montrer que la courbe (E₁) traduit la variation du nombre de moles d'ester qui apparaît au cours du temps.
b – Déterminer la composition en moles, du mélange lorsque l'équilibre dynamique est atteint.
c – Montrer que la valeur de la constante d'équilibre K , relative à la réaction étudiée, est 4.
- 3) On réalise un mélange identique au précédent et on le porte à une température θ_2 constante telle que $\theta_2 > \theta_1$.
a – Dire, en le justifiant, si la composition du mélange à l'équilibre sera modifiée ou restera inchangée.
b – Quelle sera alors la valeur de la constante d'équilibre relative à cette réaction ?
- 4) On considère un mélange constitué initialement de $3,6 \cdot 10^{-3}$ mol d'acide éthanoïque ; $0,9 \cdot 10^{-3}$ mol de butan-1-ol ; $1,8 \cdot 10^{-3}$ mol d'eau et $1,8 \cdot 10^{-3}$ mol d'ester.
Préciser en le justifiant si la réaction observée, avant l'apparition de l'équilibre chimique, est une hydrolyse ou bien une estérification.

Corrigé

b- L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur

2° a- La quantité de matière d'ester, produit de la réaction, augmente au cours du temps. Ce qui correspond à la courbe (C_1).

b- D'après les courbes de la figure.1, la composition du mélange à l'équilibre est : $n_{\text{ester}} = n_{\text{eau}} = 1,8 \cdot 10^{-3}$ mol et $n_{\text{acide}} = n_{\text{alcool}} = 0,9 \cdot 10^{-3}$ mol

$$\text{c- } K = \frac{[\text{ester}]_f [\text{eau}]_f}{[\text{acide}]_f [\text{alcool}]_f} = \frac{\frac{(n_{\text{ester}})_f}{V} \frac{(n_{\text{eau}})_f}{V}}{\frac{(n_{\text{acide}})_f}{V} \frac{(n_{\text{alcool}})_f}{V}} = \frac{(1,8 \cdot 10^{-3})(1,8 \cdot 10^{-3})}{(0,9 \cdot 10^{-3})(0,9 \cdot 10^{-3})} = 4$$

3° a- La réaction d'estérification est athermique, donc la composition du mélange à l'équilibre restera inchangée.

b - $K = 4$

$$4^\circ - \pi = \frac{[\text{ester}][\text{eau}]}{[\text{acide}][\text{alcool}]} = \frac{(n_{\text{ester}})(n_{\text{eau}})}{(n_{\text{acide}})(n_{\text{alcool}})} = \frac{(1,8 \cdot 10^{-3})(1,8 \cdot 10^{-3})}{(3,6 \cdot 10^{-3})(0,9 \cdot 10^{-3})} = 1.$$

$\pi < K$: D'après la loi d'action de masse, le système évolue spontanément dans le sens de la réaction directe

Ex. n°2 : (Principale 2004 Maths-Sciences)

A la date $t = 0$, neuf erlenmeyers, contenant chacun $0,06 \text{ mol.}$ de butan-1-ol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ et $0,06 \text{ mol.}$ d'acide éthanóique 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 de la figure - 1 - .

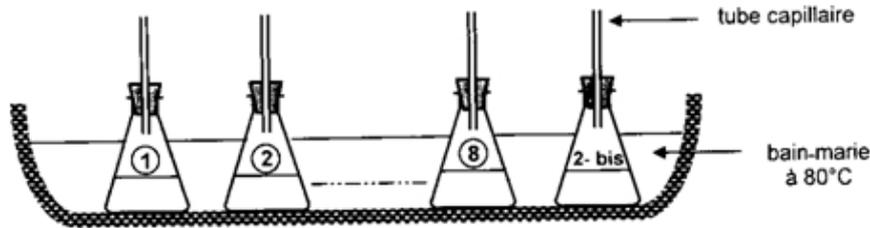


figure - 1 -

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 bloquer 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 - 2 - .

1 - A la température du milieu réactionnel il se forme des vapeurs qui peuvent créer une surpression à 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 ?

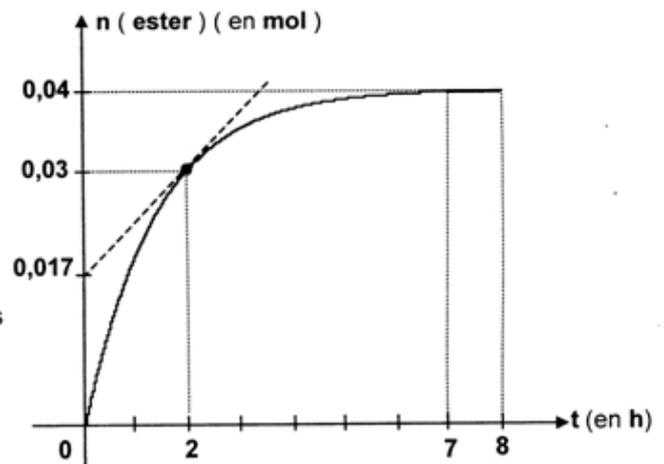


figure - 2 -

- 2 - Définir la vitesse instantanée de formation de l'ester et déterminer sa valeur à l'instant de date $t_1 = 2\text{h}$.
- 3 - a - Comparer la composition du mélange réactionnel aux instants de dates $t_7 = 7\text{h}$ et $t_8 = 8\text{h}$.
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°C associée à la réaction d'estérification étudiée est $K = 4$.
Préciser, en le justifiant, si à 20°C la valeur de K serait supérieure, égale ou inférieure à 4 .
- 4 - L'erlenmeyer n°2 - bis est retiré du bain-marie à l'instant de date $t_1 = 2\text{h}$ sans ajout d'eau glacée .
Il contient $0,03 \text{ mol.}$ d'acide, $0,03 \text{ mol.}$ d'alcool, $0,03 \text{ mol.}$ d'ester et $0,03 \text{ mol.}$ d'eau .
a – Pour que les quantités d'alcool, d'acide et d'ester restent inchangées et égales respectivement à $0,03 \text{ mol.}$ à partir de la date $t_1 = 2\text{h}$, préciser, en le justifiant, si à cette date l'on doit :
- ajouter un volume d'eau portée à 80°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'erlenmeyer n°2 bis instantanément à la date $t_1 = 2\text{h}$.
On donne : masse volumique de l'eau = 1g.cm^{-3} ; masse molaire moléculaire de l'eau = 18g.mol^{-1} .

Corrigé

1 Le second rôle du tube capillaire est de condenser les vapeurs d'ester formées et d'empêcher que l'un des constituants du mélange réactionnel ne s'échappe.

2 - Formulation :

$$V_{\text{formation de l'ester}} = \frac{dn_{\text{(ester)}}(t)}{dt}$$

La valeur de cette vitesse à la date $t_1 = 2h$ est déterminée en calculant le coefficient directeur de la tangente à la courbe $n(\text{ester}) = f(t)$ au point d'abscisse $t_1 = 2h$

$$V_{\text{(formation de l'ester à } t = 2h)} = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.h}^{-1}$$

3 - a - Les mélanges réactionnels aux instants de dates $t_7 = 7h$ et $t_8 = 8h$ ont la même composition molaire suivante :

acide : 0.02 mol.
alcool : 0.02 mol.
ester : 0.04 mol.
eau : 0.04 mol.

Les caractéristiques confirmées par cette comparaison sont :
réaction limitée : à partir de la date $t_7 = 7h$ le système cesse d'évoluer et les réactifs ne disparaissent pas complètement.

3 - b -

$$K = \frac{[\text{ester}]_{\text{équilibre}} \cdot [\text{eau}]_{\text{équilibre}}}{[\text{alcool}]_{\text{équilibre}} \cdot [\text{acide}]_{\text{équilibre}}} = \frac{\left(\frac{0,04}{V}\right)^2}{\left(\frac{0,02}{V}\right)^2} = 4$$

A 20°C la valeur de K reste égale à 4 car la réaction d'estérification est athermique et par conséquent toute variation de la température n'a pas d'influence sur la composition finale du mélange réactionnel.

4 - a - Le rapport π des concentrations à la date $t_1 = 2h$ est

$$\pi(t_1) = \frac{(0,03)^2}{(0,03)^2} = 1 < K$$

Pour que les quantités d'alcool, d'acide et d'ester restent inchangées et égales à 0,03 mol. à partir de cet instant il suffit d'arrêter l'évolution de la réaction en augmentant la quantité d'eau par ajout d'eau portée à 80°C de sorte que la valeur de $\pi(t_1)$ devienne égale à K .

$$4 - b - \pi \text{ après l'ajout de l'eau} = \frac{0,03 \cdot (0,03 + n)}{(0,03)^2} = K$$

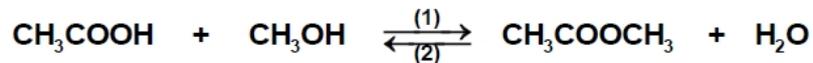
(n étant le nombre de mol. d'eau à ajouter)

$n = 0,09 \text{ mol. d'eau}$ correspondant à $0,09 \times 18 = 1,62g$ d'eau, soit 1,62 mL.



Ex. n°3 : (Contrôle 2021 Sciences)

On se propose d'étudier l'équilibre estérification-hydrolyse modélisé par l'équation chimique suivante :



À la température de l'expérience, la constante d'équilibre relative à la réaction (1) est : $K = 4$.

À une température θ convenable, on prépare, à l'instant $t = 0$, un mélange réactionnel (M) renfermant n_1 mol d'acide éthanoïque (CH_3COOH), n_1 mol de méthanol (CH_3OH), n_2 mol d'éthanoate de méthyle ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$) et n_2 mol d'eau (H_2O), auquel on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré de volume négligeable. On suit expérimentalement l'évolution de la composition du mélange (M) au cours du temps. Les mesures faites permettent de tracer les courbes (\mathcal{E}_1) et (\mathcal{E}_2) de la figure 1 traduisant l'évolution au cours du temps respectivement, de la quantité de matière n_A de l'acide éthanoïque et celle de l'avancement x relatif à la réaction ayant lieu spontanément dans le mélange (M).

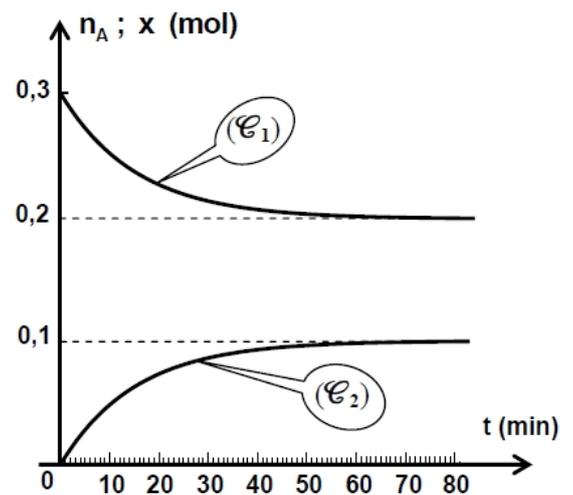


Figure 1

1) En exploitant les courbes de la figure 1 :

a- préciser en le justifiant, si le système chimique du mélange (M) évolue, à partir de l'instant $t = 0$, dans le sens de la réaction d'estérification ou de celle d'hydrolyse ;

b- dresser alors, le tableau descriptif en avancement x relatif à la réaction ayant lieu spontanément ;

c- déterminer la valeur de n_1 et celle de l'avancement final x_f de la réaction ayant lieu spontanément.

2) Déduire la valeur de n_2 et celle du taux d'avancement final τ_f de la réaction ayant lieu spontanément.

3) Déterminer la composition du mélange réactionnel à l'équilibre chimique.

4) On aurait pu obtenir la même composition du mélange réactionnel à l'équilibre chimique que précédemment, mais en partant d'un mélange initial équimolaire renfermant uniquement n_0 mol d'acide éthanoïque et n_0 mol de méthanol.

a- Déterminer la valeur de n_0 .

b- Calculer la nouvelle valeur du taux d'avancement final τ'_f dans ces conditions.

Corrigé

1) a- n_A diminue au cours du temps \Rightarrow le système chimique évolue spontanément dans le sens de la réaction d'estérification

b-

Equation de la réaction		$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightleftharpoons[(2)]{(1)} \text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
Etat du système	Avancement	Nombre de mol en mol			
t_{initial}	0	n_1	n_1	n_2	n_2
T	X	$n_1 - x$	$n_1 - x$	$n_2 + x$	$n_2 + x$
t_{final}	x_f	$n_1 - x_f$	$n_1 - x_f$	$n_2 + x_f$	$n_2 + x_f$

c- $n_1 = 0,3 \text{ mol}$ et $x_f = 0,1 \text{ mol}$

$$2) K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]_{\text{éq}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} [\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{éq}}} = \frac{(n_2 + x_f)^2}{(n_1 - x_f)^2} \Rightarrow \text{or } 2 = \frac{(n_2 + x_f)}{(n_1 - x_f)} \Rightarrow n_2 = 0,3 \text{ mol}$$

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{1}{3}$$

$$3) n_A = n_{Al} = n_1 - x_f = 0,2 \text{ mol}$$

$$n_{\text{ester}} = n_{\text{eau}} = n_2 + x_f = 0,4 \text{ mol}$$

$$4) \text{ a- } K = \frac{(0,4)^2}{(n_0 - 0,4)^2} \Rightarrow \text{or } 2 = \frac{(0,4)}{(n_0 - 0,4)} \Rightarrow n_0 = 0,6 \text{ mol}$$

$$\text{ b- } \tau_f' = \frac{x_f'}{x_{\text{max}}'} = \frac{0,4}{0,6} = \frac{2}{3}$$

Ex. n°4 : (Contrôle 2021 Technique)

« Etude d'un document scientifique »

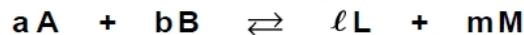
Équilibres chimiques

Soit une réaction du type : $aA + bB \rightarrow \ell L + mM$.

Après avoir attendu le temps suffisant pour qu'elle se produise (elle n'est pas obligatoirement instantanée), on dit qu'elle est totale si le réactif de départ en proportion la plus faible (les proportions employées n'étant pas obligatoirement celles de la réaction) a été consommé entièrement.

Dans le cas contraire, on dit qu'il y a équilibre : les produits d'arrivée et de départ coexistent alors, leurs proportions n'évoluant plus au cours du temps. Si A et B ne peuvent réagir complètement, c'est qu'au-delà d'un certain avancement de la réaction, la recombinaison de L et de M s'y oppose.

Un équilibre implique donc que, si A et B sont susceptibles de réagir de façon limitée, il en soit de même de L et de M, ce qu'on écrit :



Il semble que ce soit Claude Berthollet qui ait considéré, dès 1803, que les réactions inverses que représente une équation chimique sont limitées l'une par l'autre, de sorte que le système de départ évolue vers ce qu'il appelle déjà un « état d'équilibre » où tous les participants sont présents en quantités déterminées.

Cependant, ce n'est que soixante ans plus tard que les expériences de Marcelin Berthelot et Péan de Saint-Gilles (estérification, 1862) permirent d'étudier systématiquement l'équilibre chimique...

La première relation quantitative entre les proportions des corps en présence à l'équilibre est la loi d'action de masse, due à C. Guldberg et P. Waage (1867), qui n'était fondée que sur des considérations empiriques, mais qui s'est révélée exacte par la suite (Hortsmann, 1873).

D'après un article écrit par : Pierre SOUCHAY universalis.fr/encyclopedie

- 1) En se référant au texte :
 - a- Donner la définition d'une réaction totale ;
 - b- Relever deux passages dont l'un caractérise l'état d'équilibre chimique à l'échelle macroscopique et l'autre à l'échelle microscopique.
- 2) La réaction d'estérification étudiée par Marcelin Berthelot et Péan de Saint-Gilles est modélisée par l'équation :

$$R-COOH + R'-OH \rightleftharpoons R-COO-R' + H_2O$$
 - a- Donner l'expression de la loi d'action de masse relative à cette réaction d'estérification.
 - b- Pour un mélange équimolaire d'acide et d'alcool mis en réaction, le taux d'avancement final de la réaction est $\tau_f = 0,667$.
 - Préciser en le justifiant si cette réaction est totale ou limitée.
 - Montrer que la constante d'équilibre relative à cette réaction s'écrit : $K = \frac{\tau_f^2}{(1-\tau_f)^2}$. La calculer.

Corrigé

	a-	Une réaction est totale si le réactif de départ en proportion la plus faible (les proportions employées n'étant pas obligatoirement celles de la réaction) a été consommé entièrement.
1)		A l'échelle macroscopique : - les produits d'arrivée et de départ coexistent alors, leurs proportions n'évoluant plus au cours du temps ou - tous les participants sont présents en quantités déterminées.
	b-	A l'échelle microscopique : - Si A et B ne peuvent réagir complètement, c'est qu'au-delà d'un certain avancement de la réaction, la recombinaison de L et de M s'y oppose ou - les réactions inverses que représente une équation chimique sont limitées l'une par l'autre.
	a-	$\Pi_{\text{éq}} = \frac{[\text{RCOOR}']_{\text{éq}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}{[\text{RCOOH}]_{\text{éq}} [\text{R}'\text{OH}]_{\text{éq}}} = K$
2)		$\tau_f < 1$ l'estérification est une réaction limitée.
	b-	$K = \frac{x_f^2}{(n_0 - x_f)^2} \text{ et } \tau_f = \frac{x_f}{x_m} \text{ d'ou } K = \frac{n_0^2 \tau_f^2}{(n_0 - n_0 \tau_f)^2} = \frac{\tau_f^2}{(1 - \tau_f)^2}$ A.N : $K = 4$

Ex. n°5 : (Contrôle 2014 Technique)

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.

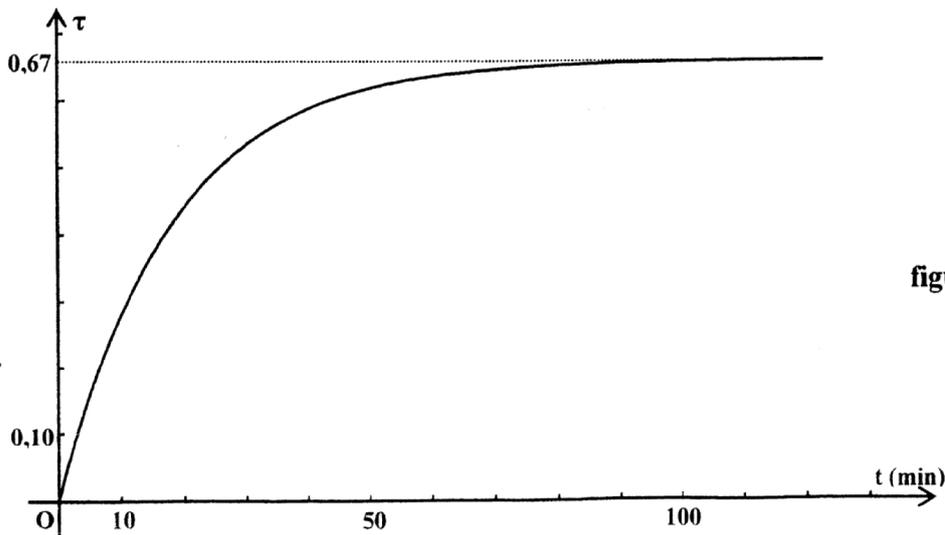


figure 1

Corrigé

1-a- $\tau_f = 0,67$

 $\tau_f < 1$, la réaction est limitée

1-b- La réaction est lente car elle se produit progressivement au cours du temps.

2-a

Equation de la réaction		acide	+	alcool	\rightleftharpoons	ester	+	eau
Etat	x(mol)	Quantité de matière (mol)						
initial	0	n_0		n_0		0		0
final	x_f	$n_0 - x_f$		$n_0 - x_f$		x_f		x_f

2-b

$$K = \frac{[\text{ester}]_{\text{eq}} [\text{eau}]_{\text{eq}}}{[\text{acide}]_{\text{eq}} [\text{alcool}]_{\text{eq}}}; K = \frac{x_f^2}{(n_0 - x_f)^2} \text{ avec } x_f = n_0 \cdot \tau_f$$

$$\text{Soit } K = \frac{n_0^2 \cdot \tau_f^2}{n_0^2 \cdot (1 - \tau_f)^2} = \left(\frac{\tau_f}{1 - \tau_f} \right)^2$$

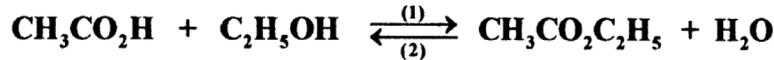
2-c- $K \approx 4$ 3- A l'équivalence acido-basique: $n_{\text{act}_{10}} = n_b = C \cdot V = n_0 (1 - \tau_f)$

$$\Rightarrow n_0 = \frac{n_{\text{act}_{10}}}{(1 - \tau_f)} = \frac{C \cdot V}{1 - \tau_f} \text{ A.N } n_0 = 0,06 \text{ mol}$$

4- $\tau_{t_{10}} > K$ le système va évoluer dans le sens 2 (réaction d'hydrolyse)

Ex. n°6 : (Contrôle 2016 Technique)

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(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 .
 - Déterminer le volume V_1 d'acide éthanoïque et le volume V_2 d'éthanol initialement mélangés.

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

Densités : $d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,05$; $d(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,79$
 masse volumique d'eau : $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Corrigé

1- Réaction d'estérification.

2- a- Repérer l'équivalence acido-basique

b- A l'équivalence on a : $n(\text{ac})_i = n(\text{base})_{aj} = C_B \cdot V_B$

or $n(\text{ac})_i = n_0 - x$ soit $n_0 - x = C_B \cdot V_B$ d'où $x = n_0 - C_B \cdot V_B$

3- a- à $t = 0$ on a : $x = 0$ et $V_B = 15 \text{ mL}$

soit $n_0 = C_B \cdot V_B$ A.N : $n_0 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

b-

$t_1 = 40 \text{ min}$	$t_2 = 80 \text{ min}$	$t_3 = 100 \text{ min}$
$x_1 = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$x_2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$x_3 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Pour $t \geq 80 \text{ min}$, l'avancement de la réaction ne varie plus ; donc $x_f = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

4- a- $\tau_f = \frac{x_f}{x_m} = \frac{x_f}{n_0}$ A.N : $\tau_f = 0,67$

$\tau_f < 1$, la réaction d'estérification est limitée.

b- Lente

5- a- $m = n \cdot M = 4n_0 \cdot M$

A.N : $m_1 = 4 \times 3 \cdot 10^{-2} \times 60 = 7,20 \text{ g}$ et $m_2 = 4 \times 3 \cdot 10^{-2} \times 46 = 5,52 \text{ g}$

b- $V = m / \rho = m / (d \cdot \rho_{\text{eau}})$

A.N : $V_1 = 7,2 / (1,05 \times 1) = 6,86 \text{ mL}$ et $V_2 = 5,52 / (0,79 \times 1) = 6,99 \text{ mL}$.

Ex. n°7 : (Principale 2019 Sciences expérimentales)

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 .

Corrigé

1)a-

Equation chimique		ester + eau \rightleftharpoons acide + alcool			
État du système	Avancement	Quantité de matière en 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

b- $n_{\text{acide}_0} = CV_{Ei} = x_i$
 $x_3 = x_4 = x_5 = 2.10^{-2} \text{ mol}$
 $x_f = 2.10^{-2} \text{ mol}$

2)a-

$$K = \frac{[\text{acide}]_{\text{eq}} [\text{alcool}]_{\text{eq}}}{[\text{ester}]_{\text{eq}} [\text{eau}]_{\text{eq}}} = \frac{x_f^2}{(n_0 - x_f)^2} = \frac{1}{4}$$

$$\text{or } \tau_f = \frac{x_f}{n_0} \Rightarrow x_f = n_0 \tau_f \Rightarrow \frac{\tau_f}{1 - \tau_f} = 0,5$$

$$\tau_f = \frac{1}{3}$$

b- $n_0 = \frac{x_f}{\tau_f} = 6.10^{-2} \text{ mol}$

c- $n_{E0} = 5n_0 = 0,3 \text{ mol}$

3)a-

$$v_{\text{moy}} = \frac{x_b - x_a}{t_b - t_a}$$

$$x_b = CV_{Eb} = 7,5.10^{-2} \text{ mol}$$

$$x_a = CV_{Ea} = 1,8.10^{-2} \text{ mol}$$

$$v_{\text{moy}} = 1,14.10^{-3} \text{ mol.min}^{-1}$$

b- $\tau'_f = \frac{x_b}{n_{E0}} = 0,5$

c- $K = \frac{4x_b^2}{(n_1 - 2x_b)(n_{E0} - 2x_b)} \Rightarrow n_1 = 2x_b + \frac{4x_b^2}{K(n_{E0} - 2x_b)} = 0,75 \text{ mol}$

Ex. n°8 : (Principale 2019 Maths)

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 $V_{BE_c} = 2,2 \text{ mL}$ 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 $n_{0_{\text{eau}}}$.



Épreuve : Sciences physiques - Section : Mathématiques - Session principale 2019.
Feuille annexe à compléter et à rendre avec la copie.

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

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 $n_{0_{eau}}$ mol à l'instant $t_0 = 0$.

Corrigé

1)a- On équipe chacune des ampoules numérotées de 1 à 9 d'un bouchon muni d'un tube capillaire en verre pour condenser les éventuelles vapeurs des réactifs et des produits.

1)b- On plonge les ampoules numérotées de 1 à 9 dans un bain-marie chauffé à la température θ pour accélérer la réaction.

2)-
$$(n_{\text{éthanoïque}})_{t_i} = (n_{\text{éthanoïque}})_{t_0} - x_i \text{ d'où } x_i = (n_{\text{éthanoïque}})_{t_0} - (n_{\text{éthanoïque}})_{t_i}$$

par suite
$$x_i = C_B(V_{BE_0} - V_{BE_i}) - C_B(V_{BE_i} - V_{BE_C}) = C_B(V_{BE_0} - V_{BE_i})$$

3)a-
$$(n_{\text{éthanoïque}})_{t_0} = \frac{b}{10} = C_B(V_{BE_0} - V_{BE_C}) = 17,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

d'où $b = 17,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = a$ donc le mélange de départ est équimolaire.

3)b- Pour t_i supérieur à 60 min, le système (S) est en état d'équilibre chimique.

$$x_f = C_B(V_{BE_0} - V_{BE_f}) = 11,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

3)c-
$$K = \frac{[\text{ester}]_{\text{éq}} [\text{eau}]_{\text{éq}}}{[\text{acide}]_{\text{éq}} [\text{alcool}]_{\text{éq}}}; \text{ soit : } K = \frac{x_f^2}{(\frac{a}{10} - x_f)^2} = 3,93 \approx 4$$

La réaction est moins rapide en absence d'acide sulfurique par suite, il se forme dans ce cas moins d'ester dans l'ampoule 2 que lorsque cette ampoule est manipulée correctement donc $x_2 < x_2'$.

4)a- Si on ne plonge pas l'ampoule 4 dans le bain d'eau glacée, la réaction n'est pas arrêtée, il se forme plus d'ester donc $x_4 > x_4'$.

4)b-b1- L'eau se trouvant dans l'ampoule 9 réagit avec l'ester formé, l'état final contiendra alors moins d'ester donc plus d'acide ; ce qui nécessite un volume plus important de la solution (S_B) pour atteindre l'équivalence acido-basique que celui dans les ampoules 6, 7 et 8.

$$(n_{\text{ester}})_{t_0 = 90 \text{ min}} = x_9 = C_B(V_{BE_0} - V_{BE_9}) = 10,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

4)b-b2-
$$K = \frac{x_9 \cdot (n_{0_{\text{eau}}} + x_9)}{(17,3 \cdot 10^{-3} - x_9)^2} \text{ ainsi } n_{0_{\text{eau}}} = \frac{K(17,3 \cdot 10^{-3} - x_9)^2}{x_9} - x_9$$

or $x_9 = 10,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et $K \approx 4$ donc $n_{0_{\text{eau}}} \approx 4,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$



Ex. n°9 : (Principale 2015 Maths)

On prépare, dans deux erlenmeyers propres et secs à l'instant $t = 0$, deux mélanges homogènes (A) et (B) identiques et équimolaires formés d'acide méthanoïque (HCO_2H), d'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) et de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, pris comme catalyseur. Immédiatement après, on place :

- l'erlenmeyer contenant le mélange (A) dans un bain d'eau glacée ;
- l'erlenmeyer contenant le mélange (B) dans un bain porté à une température constante de 50°C , après l'avoir équipé d'un réfrigérant à air.

A l'instant $t_1 = 10 \text{ min}$, la moitié du volume du mélange (A) est retirée du bain d'eau glacée et immédiatement dosée par une solution aqueuse (S_B) de soude (NaOH) de concentration $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, en présence d'un indicateur coloré approprié. Le volume de (S_B) ajouté à l'équivalence est $V_{1A} = 15 \text{ mL}$. A l'instant $t_2 = 20 \text{ min}$, on retire, du bain d'eau glacée, l'autre moitié du mélange (A) et on refait la même expérience précédente de dosage. Le volume de (S_B) ajouté à l'équivalence est $V_{2A} = 15 \text{ mL}$.

Le mélange (B) est le siège d'une réaction chimique qui atteint l'état d'équilibre à l'instant t_3 , moment à partir duquel le mélange obtenu est dosé par la même solution (S_B). Le volume de (S_B) ajouté à l'équivalence est $V_B = 10 \text{ mL}$.

Pour chacun des dosages, on supposera négligeable la quantité d'ions H_3O^+ provenant de l'acide sulfurique devant celle provenant de l'acide méthanoïque.

- 1- Donner le nom de la réaction qui apparaît dans le mélange (B) avant d'atteindre l'équilibre et préciser les propriétés qui la caractérisent.
- 2- a- Justifier le résultat expérimental $V_{1A} = V_{2A}$, bien que $t_1 \neq t_2$.
b- Montrer que la quantité de matière initiale n_0 d'alcool dans le mélange (B) est $n_0 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.
- 3- a- Déterminer la valeur du taux d'avancement final τ_f de la réaction qui se produit dans le mélange (B).
b- Préciser la propriété caractéristique, de la réaction qui se produit dans le mélange (B), qui est confirmée par la valeur trouvée de τ_f .
- 4- Dans le but d'augmenter expérimentalement la valeur de τ_f pour le mélange (B), préciser, en le justifiant, si chacun des cas suivants y convient :
 - a- augmenter la quantité d'acide sulfurique ;
 - b- éliminer, par un moyen approprié, la quantité d'eau au fur et à mesure qu'elle se forme.

Corrigé

1- La réaction qui se produit dans le mélange (B) est l'estérification. Elle est lente, limitée et athermique.

2- a- Dans le mélange (A), la réaction est pratiquement bloquée. Donc , la quantité initiale d'acide reste inchangée.

$$b- n_{al\ initial} = n_{ac\ initial} = n_0 = C \cdot (V_{1A} + V_{2A}) = 1 \times 30 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$3-a- \tau_f = \frac{X_f}{x_{max}} = \frac{n_{esterfinal}}{n_0} ; x_f = n_0 - C \cdot V_B = 3 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad \Rightarrow \quad \tau_f = 2/3$$

b- $\tau_f < 1 \Rightarrow$ réaction limitée

4- a- L'ajout de faible quantité d'acide sulfurique ne modifie pas la composition du mélange à l'équilibre car l'acide sulfurique est un catalyseur.

b- L'élimination de l'eau qui se forme dans le système chimique du mélange (B) permet à ce système d'évoluer d'estérification (τ_f augmente).



Ex. n°10 : (Principale 2017 Sciences)

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 .

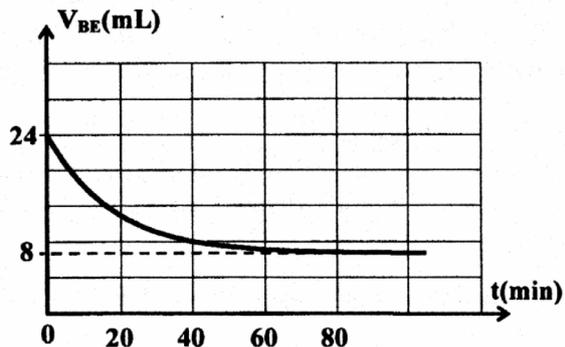


Figure 1

- 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.

Corrigé

- 1- a- éviter les pertes par évaporation
 b- ralentir au maximum la réaction
 c- $n_0 = C_B V_{BE0} = 4,8 \cdot 10^{-2}$ mol
 2- a-

Equation de la réaction		A + B \rightleftharpoons E + eau			
Etat du système à	Avancement	Quantité de matière en mol			
$t_{initial}$	0	n_0	n_0	0	0
t	x	$n_0 - x$	$n_0 - x$	x	x
t_{final}	x_f	$n_0 - x_f$	$n_0 - x_f$	x_f	x_f

b- $n_0 - x = C_B V_{BE} \Rightarrow n_E = x = n_0 - C_B V_{BE}$

c- $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$; $\tau_f = \frac{n_0 - C_B V_{BEf}}{n_0} = 0,66 < 1$ donc la réaction est limitée.

3-

$$\Pi = \frac{[E][\text{eau}]}{[A][B]} = \frac{(n_0 - C_B V_{BE})^2}{(C_B V_{BE})^2} = \left(\frac{n_0}{C_B V_{BE}} - 1\right)^2$$

$$\Pi_{eq} = K = \left(\frac{n_0}{C_B V_{BEf}} - 1\right)^2 = 4$$

4-a- $n_{E'} = n_0 - C_B V_{BE'}$ et $n'_{E'} = n_0 - C_B V'_{BE'}$

$$\tau_f = \frac{n_0 - C_B V_{BEf}}{n_0} \quad \text{et} \quad \tau'_f = \frac{n_0 - C_B V'_{BEf}}{n_0}$$

$$V_{BEf} > V'_{BEf} \Rightarrow \tau'_f > \tau_f$$

b-

Intérêt pratique : favorise la formation de l'ester



Ex. n°11 : (Bac Blanc)

On étudie la cinétique de formation d'un ester à partir d'acide éthanoïque et de propan-1-ol. Dans un bain marie, où la température est maintenue constante, on place sept erlenmeyers numérotés 1, 2, 3... 7 dans chacun sont mélangés 0,5 mol d'acide éthanoïque et 0,5 mol de propan-1-ol.

1/ a) En utilisant les formules semi-développées, écrire l'équation qui symbolise la réaction d'estérification et nommer l'ester formé.

b) On dispose d'un flacon de propan-1-ol pur. Quel volume de cet alcool doit-on verser dans chacun des sept erlenmeyers ?

c) Exprimer la quantité de matière d'ester formé dans un erlenmeyer après une durée t de son introduction dans le bain marie en fonction de la quantité de matière d'acide restant.

2/ A la date t_i , comptée à partir de l'instant de son introduction dans le bain marie, le contenu de l'erlenmeyer numéro i ($i = 1, 2, \dots, 7$) est versé dans une fiole jaugée puis dilué avec de l'eau distillée glacée pour obtenir $V_S = 100$ mL de solution. On en prélève une prise d'essai de $V_P = 5$ mL que l'on verse dans un bécher. On dose cette solution par une solution titrée d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. On en déduit la quantité de matière d'acide restant dans le bécher puis dans les 100 mL de départ.

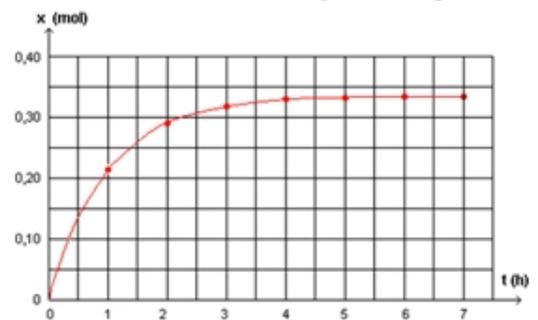
a) Ecrire l'équation chimique qui symbolise la réaction de dosage.

b) Donner l'expression de la constante d'équilibre K associée à l'équation chimique qui symbolise la réaction de dosage. Sachant que K vaut numériquement $1,58 \cdot 10^9$, dire si cette réaction est totale ou limitée.

c) Pour l'erlenmeyer n°1, le volume de la solution de soude versée sur la prise d'essai pour atteindre l'équivalence est de 14,2 mL. En déduire la quantité de matière d'acide restant dans l'erlenmeyer et la quantité de matière d'ester formé.

3/ Le dosage des solutions contenues dans les sept erlenmeyers a permis de tracer la courbe ci-contre représentant l'avancement de la réaction d'estérification au cours du temps.

a) Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système.



Sachant que le volume de la solution de soude versée à l'équivalence à la prise d'essai de 5 mL prélevée du mélange contenu dans l'erlemeyer n°7 est de 8,35mL, déterminer l'avancement maximal x_m ainsi que l'avancement final x_f de la réaction d'estérification.

Comparer ces deux valeurs et déterminer le taux d'avancement final de la réaction.

b) Rappeler l'expression de la vitesse volumique v_v d'une réaction. Quelle interprétation graphique peut-on en donner ? Comment cette vitesse évolue-t-elle au cours de la transformation ? Justifier.

c) Calculer la constante d'équilibre K' associée à l'équation chimique qui symbolise l'estérification.

d) Pour déplacer l'équilibre, on ajoute dans l'erlemeyer n°7 une mole de propan-1-ol supplémentaire. Calculer la fonction des concentrations Π associée à l'équation chimique symbolisant la réaction d'estérification et déterminer le sens d'évolution du système. Déterminer les nouvelles valeurs de l'avancement à l'équilibre et du taux d'avancement final de la réaction.

On donne : $d(\text{alcool}) = 0,8$.

Corrigé

1/ a) $CH_3COOH + CH_3-CH_2-CH_2-OH \rightleftharpoons CH_3-COO-CH_2-CH_2-CH_3 + H_2O$. Ester : éthanoate de propyle.

b) Le volume de propan-1-ol est : $V = \frac{m}{\rho} = \frac{nM}{\rho} = \frac{0,5 \times 60}{0,8} = 37,5 mL$

c) $n_{\text{esterformé}} = n_{\text{acide initial}} - n_{\text{acide restant}} = 0,5 - n_{\text{acide restant}}$

2/ a) L'équation chimique symbolisant la réaction de dosage est : $CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$

b) L'expression de la constante d'équilibre est : $K = \Pi_{\text{eq.dyn}} = \frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f \cdot [OH^-]_f} > 10^4$: réaction totale.

c) Après une heure de réaction, est : $n_{\text{acide restant}} = n_{\text{base versée}} = C_B V_B = 1 \times 14,2 \cdot 10^{-3} = 1,42 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

$n_{\text{esterformé}} = n_{\text{ac initial}} - n_{\text{ac rest}} = 0,5 - C_B \cdot V_B \cdot \frac{V_s}{V_p} = 0,5 - 1,42 \cdot 10^{-2} \times \frac{100}{5} = 0,216 \text{ mol}$.

3/ a)

Equation chimique		$CH_3-COOH + C_3H_7OH \rightleftharpoons CH_3COOC_3H_7 + H_2O$			
Etat du système	Avanc.	Quantité de matière (mol)			
initial	0	0,5	0,5	0	0
intermédiaire	x	0,5 - x	0,5 - x	x	x
final	x_f	0,5 - x_f	0,5 - x_f	x_f	x_f

$x \leq 0,5 \text{ mol}$ d'où $x_{\text{max}} = 0,5 \text{ mol}$. Après sept heures d'évolution du système, on a :

$n_{\text{esterformé}} = 0,5 - C_B \cdot V_B \cdot \frac{V_s}{V_p} = 0,5 - 8,35 \cdot 10^{-3} \times \frac{100}{5} = 0,333 \text{ mol} = x_f < x_{\text{max}}$; d'où : $\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{0,333}{0,5} = 0,667$.

b) $v_v(t) = \frac{1}{V_s} \frac{dx}{dt}$ avec x l'avancement de la réaction.

Cette vitesse est, numériquement, égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe représentant l'avancement x de la réaction en fonction du temps à l'instant de date t choisie divisée par le volume du mélange réactionnel. Cette vitesse décroît au cours du temps et tend vers zéro à l'équilibre dynamique.

c) $K = \left(\frac{[Ester][Eau]}{[Alcool][Acide]} \right)_{\text{eq.dyn}} = \left(\frac{n_{\text{Ester}} n_{\text{Eau}}}{n_{\text{Alcool}} n_{\text{Acide}}} \right)_{\text{eq.dyn}} = \frac{0,333^2}{0,166^2} = 4$.

d) $\Pi = \frac{[Ester][Eau]}{[Alcool][Acide]} = \frac{n_{\text{Ester}} n_{\text{Eau}}}{n_{\text{Alcool}} n_{\text{Acide}}} = \frac{0,333^2}{(1 + 0,166) \times 0,166} = 0,57 < K$.

Le système évolue spontanément dans le sens de la réaction d'estérification (directe).

• Pour un mélange initial renfermant : 0,5 mol d'acide et 1,5 mol d'alcool, on a :

Equation chimique		$CH_3-COOH + C_3H_7OH \rightleftharpoons CH_3COOC_3H_7 + H_2O$			
Etat du système	Avanc.	Quantité de matière (mol)			
initial	0	0,5	1,5	0	0
intermédiaire	x	0,5 - x	1,5 - x	x	x
final	x_f	0,5 - x_f	1,5 - x_f	x_f	x_f

$K = \frac{x_f^2}{(1,5 - x_f)(0,5 - x_f)} = 4$; soit : $4(1,5 - x_f)(0,5 - x_f) = x_f^2$. Tout calcul fait, on trouve : $x_f = 0,451 \text{ mol}$.

D'où : $\tau'_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{0,451}{0,5} = 0,902$ ($\tau'_f > \tau_f$).

Ou bien, on part de l'équilibre précédent :

Equation chimique		$CH_3-COOH + C_3H_7OH \rightleftharpoons CH_3COOC_3H_7 + H_2O$			
Etat du système	Avanc.	Quantité de matière (mol)			
initial	0	0,166	1,166	0,333	0,333
final	x_f	0,166 - x_f	1,166 - x_f	0,333 + x_f	0,333 + x_f

$K = \frac{(0,333 + x_f)^2}{(1,166 - x_f)(0,166 - x_f)} = 4$; soit : $4(1,166 - x_f)(0,166 - x_f) = (0,333 + x_f)^2$.

Tout calcul fait, on trouve : $x_f = 0,118 \text{ mol}$. D'où : $\tau'_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{0,333 + 0,118}{0,5} = 0,902$.

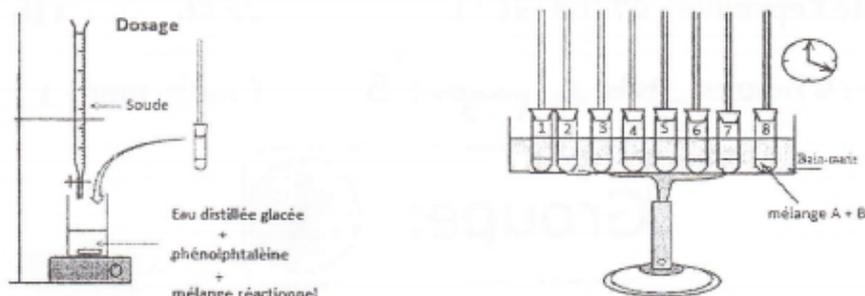


Ex. n°12 : (Concours réorientation 2014 Sousse)

Deux groupes d'élèves étudient la cinétique de la formation de l'éthanoate de propyle à partir d'un acide carboxylique A et d'un alcool B. Chaque groupe prépare 8 tubes à essais muni chacun d'un réfrigérant à air, numérotés 1, 2, 3... et contenant chacun un mélange de $n_o(A) = 3,00 \cdot 10^{-2}$ mol d'acide carboxylique A et $n_o(B) = 2,00 \cdot 10^{-2}$ mol d'alcool B avec quelques gouttes d'acide sulfurique 1M. Ces tubes à essais sont tous placés à l'instant de date $t=0$ dans un bain-marie à température constante $\theta=100^\circ\text{C}$.

Toutes les cinq minutes, les élèves de chaque groupe font sortir l'un des tubes à essais qu'ils refroidissent par l'eau glacée, lui ajoutent quelques gouttes de phénol phtaléine puis dosent l'acide A restant dans le mélange par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration molaire $C_b=1,00 \text{ mol.L}^{-1}$.

À l'instant $t_1=5 \text{ min}$ chaque groupe dose le tube à essais 1, à $t_2=10 \text{ min}$ il dose le numéro 2....



1) a- En utilisant les formules semi-développées, écrire l'équation de la réaction d'estérification et nommer l'acide carboxylique A et l'alcool B (équation 1).

b- Dresser le tableau descriptif de l'avancement de cette réaction.

c- Calculer l'avancement maximal x_{max} de cette réaction.

2) Pour l'erenmeyer n°1, le volume de solution de soude versé pour atteindre l'équivalence est $V_{1,E}=20,0 \text{ mL}$.

a- Écrire l'équation bilan de la réaction de dosage (équation 2).

b- Déterminer la composition (en mol) du mélange réactionnel dans un tube à essais à cette date t_1 .

3) Pour le groupe -1-, le titrage de l'acide restant dans chacun des autres tubes à essais donne les résultats suivants :

Date t (min)	5	10	15	20	25	30	35	40
$n_{\text{acide}} (10^{-3} \text{ mol})$	-	16,3	15,0	14,6	14,4	14,3	14,3	14,3

À partir de ces résultats :

a- déterminer le taux d'avancement final de la réaction τ_f . Conclure.

b- exprimer la constante d'équilibre K de la réaction en fonction de τ_f puis la calculer.

4) Les élèves du groupe -2- ajoutent dans chacun des tubes à essais restants dans le bain-marie à la date $t_3=15 \text{ min}$ un volume V_o d'eau distillée et continuent normalement leur expérience (à 100°C). Ils obtiennent les résultats suivants

Date (min)	5	10	15	20	25	30	35	40
$n_{\text{acide}} (10^{-3} \text{ mol})$	-	16,3	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0

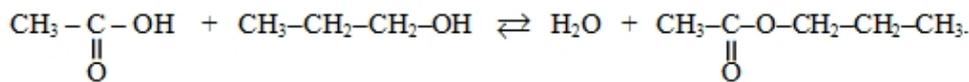
a- Interpréter les résultats obtenus à partir de la date $t_3=15 \text{ min}$.

b- Calculer V_o .

On donne : $M_{H_2O} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$ masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}}=1\text{g.cm}^{-3}$.

Corrigé

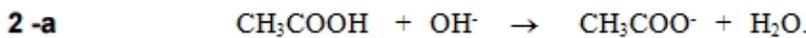
1-a L'ester obtenu est l'éthanoate de propyle ; donc l'acide carboxylique A est l'acide éthanoïque et l'alcool B est le propan-1-ol.



b-

Equation de la réaction		acide + alcool \rightleftharpoons ester + eau			
Etat	x(mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	n_{0A}	n_{0B}	0	0
final	x_f	$n_{0A} - x_f$	$n_{0B} - x_f$	x_f	x_f

c- B est le réactif limitant de la réaction, donc : $x_{\max} = n_0(B) = 2 \cdot 10^{-2}$ mol.



b $n(\text{Acide})(t_1) = C_b \cdot V_{1E} = 1 \times 20 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-2}$ mol ; d'où :
 $n(\text{Ester})(t_1) = n(\text{Eau})(t_1) = x(t_1) = n_0(A) - n(\text{Acide})(t_1) = 3 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-2} = 10^{-2}$ mol
 par suite : $n(\text{Alcool})(t_1) = n_0(B) - x(t_1) = 2 \cdot 10^{-2} - 10^{-2} = 10^{-2}$ mol.

3-a $n(\text{Acide})_f = 14,3 \cdot 10^{-3}$ mol ; donc : $x_f = n_0(A) - n(\text{Acide})_f = 3 \cdot 10^{-2} - 1,43 \cdot 10^{-2} = 1,57$ mol.
 Par suite : $\tau_f = x_f / x_{\max} = 1,57 \cdot 10^{-2} / 2 \cdot 10^{-2} = 0,785$.
 $\tau_f < 1$: la réaction est limitée.

b

$$K = \frac{[\text{ester}]_{\text{eq}} [\text{eau}]_{\text{eq}}}{[\text{acide}]_{\text{eq}} [\text{alcool}]_{\text{eq}}} = \frac{x_f^2}{(n_{0A} - x_f)(n_{0B} - x_f)} \quad \text{avec } x_f = n_{0B} \cdot \tau_f$$

$$\text{Soit } K = \frac{(n_{0B} \cdot \tau_f)^2}{(n_{0A} - n_{0B} \cdot \tau_f)(n_{0B} - n_{0B} \cdot \tau_f)} = \frac{\tau_f^2}{(\frac{n_{0A}}{n_{0B}} - \tau_f)(1 - \tau_f)}$$

$$K = \frac{0,785^2}{(\frac{3 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2}} - 0,785)(1 - 0,785)} = 4,01.$$

4-a $n(\text{Acide})$ devient constant après l'ajout d'un volume V_0 d'eau , donc le système est en équilibre dynamique
 $x_f = x(t_3) = n_0(A) - n(\text{Acide})(t_3) = 3 \cdot 10^{-2} - 15 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ mol.

b $K = \Pi_{\text{eq.dyn}} = \frac{n(\text{Ester})(t_3) \cdot n(\text{Eau})(t_3)}{n(\text{Acide})(t_3) \cdot n(\text{Alcool})(t_3)}$
 $4 = \frac{1,5 \cdot 10^{-2} \times (1,5 \cdot 10^{-2} + \frac{\rho_{\text{eau}} \cdot V_0}{M_{\text{eau}}})}{1,5 \cdot 10^{-2} \times (2 \cdot 10^{-2} - 1,5 \cdot 10^{-2})}$

Tout calcul fait, on trouve : $v_0 = 0,09$ mL.

