

Mr Hayouni	Lycée Ibn Charaf Thala	23/11/2020
Sciences physiques	La réaction d'estérification et la réaction d'hydrolyse	4 ^{ème} sc-exp&4Maths

Exercice n°1 :

On désire étudier la cinétique de la réaction d'estérification du propan-1-ol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) par l'acide méthanoïque (HCOOH). Pour cela on réalise dans 11 tubes, à l'instant $t = 0$, un mélange contenant n_0 moles d'acide méthanoïque et n_0 moles de propan-1-ol avec deux gouttes d'acide sulfurique concentré dont le nombre de mole serait négligeable devant n_0 . On place immédiatement les tubes dans un bain-mari maintenu à une température de 80°C .

À divers instants repérés, le contenu d'un tube est versé dans de l'eau glacée puis dosé à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) de concentration $C_B = 2 \text{ mol.L}^{-1}$. La courbe du **Doc 1** représente la variations du volume V_{be} de soude versé en fonction du temps.

1/ a- Ecrire l'équation de la réaction d'estérification, donner ses caractères.

b- Quels sont les effets des actes suivants :

- ♣ L'ajout de l'eau glacée avant le dosage ?
- ♣ L'utilisation de l'acide sulfurique concentrée ?
- ♣ Travailler à une température assez élevée (80°C) ?

2/ On désigne par $n_E(t)$ le nombre de mole d'ester formé à l'instant t .

a- Exprimer $n_E(t)$ en fonction de n_0 , C_B et V_{be} . En déduire la valeur de n_0 .

b- Déduire du graphe la valeur de l'avancement final de la réaction puis celui du taux d'avancement final

c- Déterminer la composition du mélange à l'équilibre. En déduire la valeur de la constante d'équilibre relative à la réaction d'estérification.

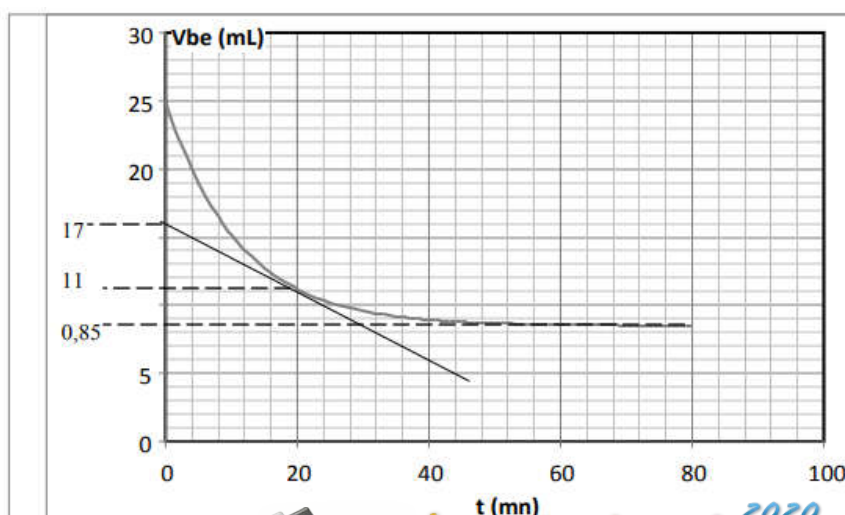
3/ a) Montrer que la vitesse de la réaction $v(t) = -C_B \frac{dV_{be}}{dt}$

b) Calculer sa valeur à l'instant $t = 20 \text{ min}$

4/ Dans une deuxième expérience on prépare un mélange renfermant, $0,1 \text{ mol}$ de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$, $0,2 \text{ mol}$ de HCOOH , $0,8 \text{ mol}$ d'ester et 1 mol d'eau.

a) Préciser le sens d'évolution spontanée.

b) Déterminer la composition du mélange à l'équilibre. On prend $K = 4$



Exercice n°2 :

Pour étudier la réaction d'estérification entre l'acide éthanóique ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) 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 éthanóique, 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 θ_1 . 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 : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

1°) a- Déterminer graphiquement la valeur du taux d'avancement final τ_f de la réaction d'estérification.

- ♦ En déduire une première propriété caractéristique de cette réaction.

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

c- Quel est le rôle de l'acide sulfurique additionné ?

2°)

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

b- Montrer que la constante d'équilibre de cette réaction

$$\text{s'exprime par : } K = \left(\frac{\tau_f}{1-\tau_f} \right)^2$$

c- Calculer la valeur de K.

3°) Sachant que le dosage de la quantité d'acide éthanóique 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.

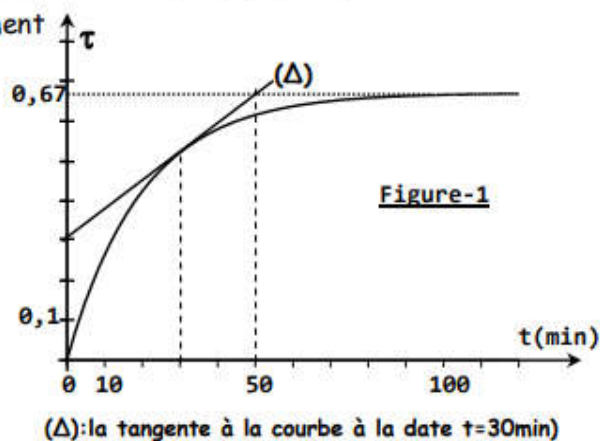
- ☑ Préciser, en le justifiant, le sens dans lequel va évoluer le système.

5°) Déterminer la vitesse de la réaction à l'instant $t=30\text{min}$.

6°) On réalise un mélange identique au précédent et on le porte à une température θ_2 constante telle que $\theta_2 > \theta_1$.

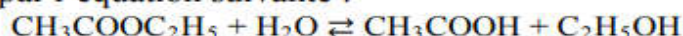
a- Dire, en le justifiant, si la composition du mélange à l'équilibre sera modifiée ou restera inchangée.

b- Quelle sera alors la valeur de la constante d'équilibre relative à cette réaction ?



Exercice n°3 :

On se propose d'étudier la réaction d'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$. Cette réaction est symbolisée par l'équation suivante :



A un instant de date $t = 0$, on prépare deux mélanges identiques contenant chacun $n_1 = 0,15 \text{ mol}$ d'éthanoate d'éthyle, $n_2 = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'eau et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Durant toute l'expérience, l'un d'entre eux est placé dans un bain-marie maintenu à une température égale à $\theta_1 = 80^\circ\text{C}$. Par un protocole expérimental approprié, on détermine le taux d'avancement de la réaction à différents instants. Les mesures faites ont permis de tracer les courbes de la figure 1.

- 1) Préciser le rôle de l'acide sulfurique concentré ajouté aux mélanges.
- 2) Relever des courbes de la figure 1, les caractères de la réaction d'hydrolyse. Justifier la réponse.
- 3) On s'intéresse au mélange 1.
 - a- Déterminer le taux d'avancement final τ_f de la réaction étudiée. En déduire l'avancement final x_f .
 - b- Montrer que la constante d'équilibre de la réaction étudiée est $K = 0,25$. Le volume réactionnel est supposé constant.

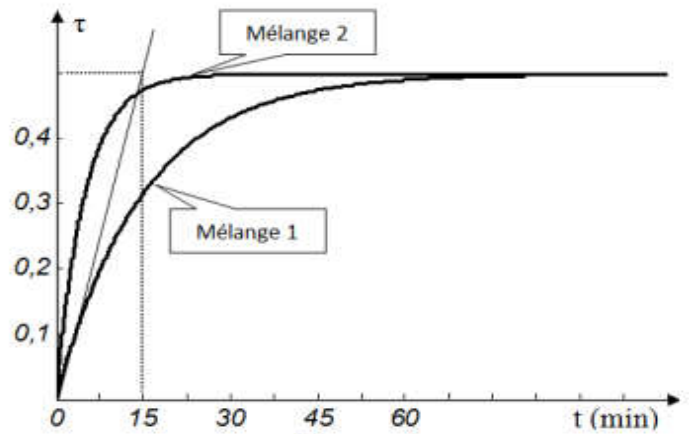


Figure 1

- 4) Préciser en justifiant, l'effet de la température sur la valeur de la constante d'équilibre et sur la composition finale du mélange.
- 5) Exprimer, à un instant t quelconque, la vitesse v de la réaction d'hydrolyse en fonction de τ et n_2 . Calculer sa valeur maximale.
- 6) A la date $t = 90$ min, on ajoute au mélange 1, n_0 mol d'éthanol et $0,8$ mol d'éthanoate d'éthyle.
 - a- Exprimer la fonction des concentrations π , relative à la réaction d'hydrolyse, en fonction de n_0 .
 - b- Pour quelles valeurs de n_0 , le système chimique évolue spontanément dans le sens d'une réaction d'estérification ?

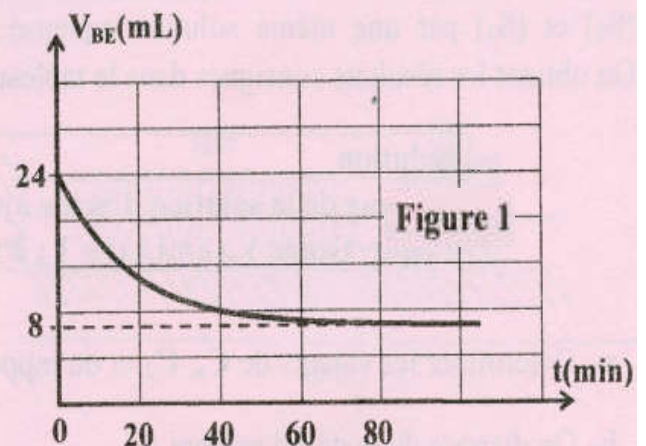
Exercice n°4 ☹️ Bac tunisien

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 .



- 1) a- Indiquer le rôle du réfrigérant à air surmontant le tube à essai.
 b- Expliquer pourquoi l'erenmeyer 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 $V'_{BE} < 8$ 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°5 ☹️ Bac tunisien

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 un 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 $n_{E0} = 0,3$ 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 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 .