

**Exercice 1**

I°) L'étude de l'estérification de 2 moles de méthanol ( $\text{CH}_3\text{-OH}$ ) par 4 moles d'acide éthanoïque ( $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ) a donné à l'équilibre dynamique, un mélange contenant une quantité d'acide égale à 2,31 moles.

- 1) Définir un état d'équilibre dynamique.
- 2) Rappeler les caractères de la réaction d'estérification.
- 3) a) Ecrire en formule semi développée l'équation de la réaction.
  - b) Donner le nom de l'ester formé.
  - c) Dresser un tableau descriptif de l'évolution du système.
  - d) Déterminer le réactif limitant.
  - e) Déterminer la composition en « mol » du mélange à l'équilibre.
  - f) Prouver à partir des calculs réalisés dans la question précédente, que l'un des caractères de la réaction est vérifié.
  - g) Déterminer la constante d'équilibre K de la réaction étudiée.

II°) On considère maintenant un système constitué initialement de 1 mole d'eau, 3 moles de l'ester formé dans la partie précédente, 1 mole de méthanol et 2 moles d'acides éthanoïque. **On prendra  $K=4$**

- 1) Le système considéré est-il en équilibre ?
- 2) Si le système n'est pas en équilibre, préciser le sens de son évolution spontanée.
- 3) Déterminer sa composition une fois il trouve son état d'équilibre.

**Exercice 2**

**On donne : La masse molaire de Hb =  $1,6 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .**

Le dioxygène est transporté de deux façons dans l'organisme :

- Sous forme de dioxygène dissous dans le sang qu'on le note  $\text{O}_{2(\text{aq})}$
- Sous forme d'oxyhémoglobine que l'on notera  $\text{HbO}_{2(\text{aq})}$

Au niveau des poumons, une sous unité d'hémoglobine fixe une molécule de dioxygène pour donner l'oxyhémoglobine ( $\text{HbO}_2$ ).

L'équation de la réaction modélisant la transformation chimique s'écrit :



A l'instant initial ( $t=0$ ), On suppose qu'un volume  $V=100 \text{ ml}$  de sang contenant  $m=15\text{g}$  de (Hb), un excès de ( $\text{O}_2$ ) et ne contient pas de  $\text{HbO}_2$ .

- 1) Calculer la quantité de matière  $n_0$  de Hb à  $t=0$ .
- 2) a) Dresser un tableau descriptif de l'évolution du système.
  - b) Calculer l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$  de la réaction.
- 3) Sachant que le taux d'avancement final  $\tau_f$  de la réaction (1) a pour valeur 0,97 ; déterminer la valeur  $x_f$  de l'avancement final.
- 4) En une minute le débit cardiaque moyen permet de traiter 5L de sang au niveau des poumons. En déduire la quantité correspondante  $n_s$  d'oxyhémoglobine  $\text{HbO}_2$  formé pendant une minute.

**Exercice 3**

L'acide éthanoïque (A) de formule  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  réagit avec le propan-1-ol (B) de formule  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ .

Il se forme un ester (E) et de l'eau.

I°/

- 1) Écrire en formules semi-développées l'équation de la réaction modélisant cette transformation.
- 2) Dans un bêcher placé dans de l'eau glacée, on prépare un mélange (M), formé par 0,375 mol de l'acide (A), 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 d'un réfrigérant à air puis introduits, à  $t=0$  min, dans un bain thermostaté à  $60^{\circ}\text{C}$ .

A l'instant  $t=2$  min, le tube n°1 est placé dans l'eau glacée 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  $t_9=90$  min.

- a) Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
- b) Pourquoi les tubes numérotés de 1 à 9 sont-ils placés dans un bain thermostaté ?
- c) Pourquoi les tubes sont munis d'un réfrigérant à air.

II°/

- 1) En s'aidant d'un tableau descriptif, déterminer l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$  de la réaction d'estérification étudiée.
- 2) L'étude précédente permet d'obtenir la courbe de la figure-1- de la page (5) donnant les variations de l'avancement  $x$  de cette réaction. Dans le mélange réactionnel (M) en fonction du temps.

- a) Déterminer graphiquement la valeur de l'avancement final  $x_f$  de la réaction.
- b) Quels sont les caractères de la réaction d'estérification qu'on peut dégager à partir de la courbe de la figure-1- ? Justifier la réponse.

III°/ A la réaction d'estérification étudiée on associe la constante d'équilibre  $K$ .

- 1) a) Etablir l'expression de  $K$  en fonction de l'avancement final  $x_f$ .  
b) Vérifier que  $K=4$ .
- 2) a) Quel est la composition du mélange à l'instant  $t_1=8$  min ?  
b) En cinétique la date  $t_1$  porte un nom particulier. Quel est ce nom ?  
c) Calculer la fonction  $\pi$  des concentrations à l'instant  $t$  ; conclure quant à l'évolution du système.
- 3) Pour une date  $t' > 1$  heure, le système chimique est en équilibre dynamique. Expliquer pourquoi l'équilibre chimique est dit dynamique ?

#### **Exercice 4**

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

La constante d'équilibre de la réaction d'estérification d'un alcool primaire est  $K=4$ .

- 1) On mélange à  $t=0$ s dans un bêcher et à une température  $T$ , 276g d'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Alcool I), 240 g d'acide éthanoïque ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ), 72 g d'eau et quelques gouttes d'acide sulfurique.
  - a) Ecrire l'équation qui symbolise cette réaction.
  - b) Déterminer la composition molaire du système à l'instant initial.
  - c) Que se passe-t-il juste après la mise en contact des constituants du système ?
  - d) Déterminer la composition du mélange à l'équilibre.
- 2) a) Définir puis calculer le taux d'avancement final de la réaction.  
b) La réaction étudiée est-elle totale ou limitée. Justifier ?

- 3) Au système précédent, à l'état d'équilibre chimique, on ajoute une masse  $m$  d'eau.
- Comparer la valeur de la fonction des concentrations à celle de la constante d'équilibre juste après l'ajout de la quantité d'eau.
  - Lorsque le nouvel équilibre est établi, la quantité d'acide éthanoïque devient égale à 2 moles, en déduire la valeur de  $m$ .
- 4) On mesure la vitesse instantanée de la réaction d'estérification aux instants  $t_1=30$  min et  $t_2=60$  min, on..... $6.10^{-3}$  mol.min<sup>-1</sup> et  $2.10^{-2}$  mol.min<sup>-1</sup>.
- Définir la vitesse instantanée d'une réaction. Comment peut-on la déterminer graphiquement ?
  - Attribuer à chaque date la vitesse instantanée qui lui correspond. Justifier ?
- 5) On refait la même expérience à une température  $T' > T$ , choisir en justifiant la bonne réponse.
- Le temps de la demi-réaction  $t_{1/2}$  diminue.
  - Le temps de la demi-réaction  $t_{1/2}$  augmente.
  - Le temps de la demi-réaction  $t_{1/2}$  reste constant.

### Exercice 5

On réalise la réaction d'estérification entre l'éthanol  $C_2H_6O$  et l'acide éthanoïque  $C_2H_4O_2$  dans une série de tubes à essai équipés de réfrigérants à air.

On introduit dans chaque tube  $n_0$  mol d'éthanol et  $1,6.n_0$  mol d'acide éthanoïque.

A  $t=0$ , on place ces tubes dans un bain marie porté à la température  $80^\circ C$ .

A des instants de dates  $t$  différentes on retire l'un de ces tubes, on le met dans un bain de glace puis on dose l'acide restant par une solution aqueuse (S) de soude NaOH de concentration  $C=0,75$  mol.L<sup>-1</sup> en présence de phénophtaléine.

Les dosages effectués à ces différentes dates, on permis de tracer la courbe de la figure-1.

- Ecrire en utilisant les formules semi développées l'équation de la réaction d'estérification étudiée.
  - Pourquoi dit-on qu'une telle réaction aboutit à un état d'équilibre dynamique.
- indiquer pourquoi les tubes à essai sont :
  - Équipés d'un réfrigérant à air.
  - Trempés dans un bain de glace
- Déterminer la valeur du taux d'avancement final de la réaction.
- Déterminer la composition du mélange lorsque l'équilibre est atteint, sachant que le volume de la solution (S) de soude nécessaire au dosage de la quantité d'acide restant dans l'un des tubes à la date  $t=20$  min est  $V=16$ ml.
- Déterminer tout en expliquant la méthode utilisée la valeur de la vitesse de la réaction à la date  $t=20$  min.

### Exercice 6

On considère un système formé de  $n_0$  moles d'acide méthanoïque (A),  $n_0$  moles d'éthanol (B) et quelques gouttes d'acide sulfurique.

- En utilisant les formules semi-développées, écrire l'équation qui symbolise la réaction modélisant la transformation du système. Donner le nom du corps organique (E) formé.
- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
- Une étude expérimentale permet de tracer la courbe de variation de la quantité de matière de (A) ou cours du temps.
  - Indiquer brièvement la méthode utilisée pour déterminer le nombre de moles (A) présent dans le mélange à un instant de date  $t$  quelconque.

b) Exprimer la constante d'équilibre  $K$  relative à la réaction d'estérification en fonction du taux d'avancement final  $\tau_f$  de la réaction.

c) En s'aidant de la courbe donnée, calculer  $\tau_f$  et vérifier que  $K=4$ .

4) a) Etablir l'expression de la vitesse de la réaction en fonction de la dérivée du nombre de moles de (A) par rapport au temps.

b) Expliquer graphiquement comment varie cette vitesse ou cours de l'évolution du système. Calculer sa valeur maximale. Quel est le facteur cinétique responsable de cette variation.

5) Interpréter à l'échelle moléculaire, l'évolution du système vers un état d'équilibre chimique.

6) Dans une autre expérience, on mélange  $n_A=3.10^{-2}$  mol de (A) et  $n_B$  mol de (B). Sachant que  $n_B$  est inférieure à  $n_A$ , déterminer  $n_B$  pour que le taux d'avancement final de la réaction soit  $\tau_f=0,9$ .

7) On considère maintenant le système formé par  $5.10^{-2}$  mol de (E),  $2.10^{-2}$  mol de (B),  $5.10^{-2}$  d'eau et  $2.10^{-2}$  mol de (A).

a) Dans quel sens évolue le système ? Justifier.

b) Déterminer la composition du mélange final.