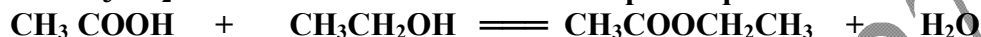


## ©©© Estérification ~ Equilibre chimique ©©©

## EXERCICE N°1

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



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

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

## EXERCICE N°2

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

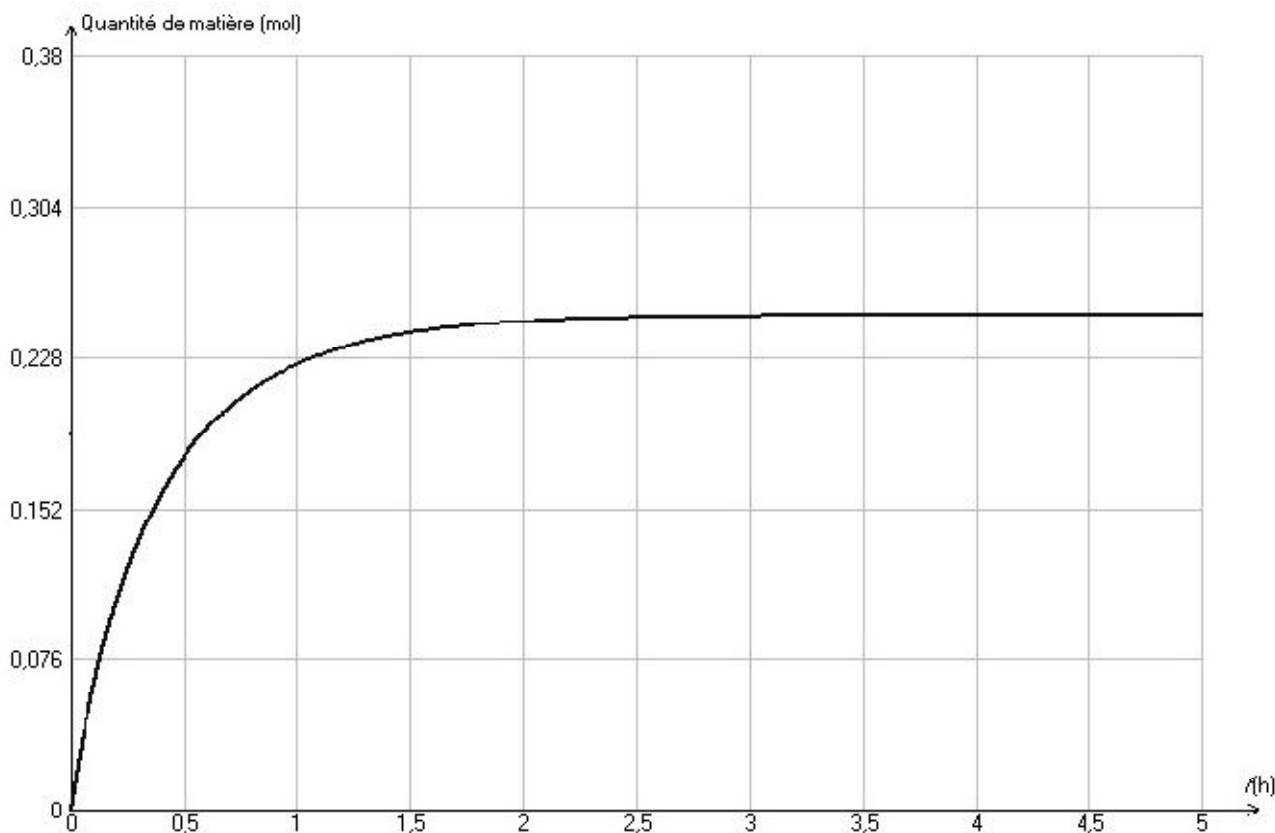
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ , il se forme un ester et de l'eau.

Dans un bécher placé dans de l'eau glace, 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 chacun d'un tube réfrigérant puis introduits, à  $t = 0$  h, dans un bain thermostaté à  $60^\circ\text{C}$ .

A l'instant  $t = 2$  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  $t_9 = 3$  h.

- 1°) Ecrire, en formules semi-développées, l'équation de la réaction modélisant cette transformation
- 2°) Préciser le rôle de :
  - a- l'acide sulfurique ;
  - b- des tubes réfrigérants.
- 3°) Déterminer l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$  de la réaction d'estérification étudiée.

4°) L'étude précédente a permis d'obtenir la courbe de la figure-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  $\tau_f$  de la réaction. b- Dégager deux caractères de la réaction d'estérification.

5°) A la réaction d'estérification étudiée on associe la constante d'équilibre  $K$ .

a- Enoncer la loi d'action de masse.

b- Etablir l'expression de  $K$  en fonction de l'avancement final  $x_f$ . c- Vérifier que  $K = 4$ .

6°) a- Quel est la composition du mélange à l'instant  $t_1 = 0,25$  h ?

b- En cinétique, la date  $t_1$  porte un nom particulier, Quel est ce nom ?

### EXERCICE N°3

1) Ecrire l'équation de la réaction d'estérification de l'acide méthanoïque  $\text{HCOOH}$  avec le propan-1-ol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  en utilisant les formules semi développées.

2) A la date  $t = 0$ s, on prépare un mélange formé de 0,4 mol d'acide méthanoïque, 0,8 mol de propan-1-ol, 0,1 mol d'eau et 0,2 mol d'ester en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et à une température de  $80^\circ$ . A l'équilibre, le mélange est dosé par une solution d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  de concentration molaire  $C_b = 2 \text{ mol.l}^{-1}$ . Le volume nécessaire pour obtenir l'équivalence est  $V_b = 50 \text{ cm}^3$ .

a- Déterminer la quantité de matière d'acide méthanoïque obtenu dans le mélange à l'équilibre. En déduire quel était le sens d'évolution spontané dans ce mélange.

b- Déterminer la composition molaire du mélange à l'équilibre

c- Déduire la valeur de la constante d'équilibre  $K$  relative à l'estérification

3) On prendra dans la suite  $K = 4$

Dans une autre expérience on mélange a mol d'acide méthanoïque et b mol de propan-1-ol ( $a < b$ ) en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et à une température de  $80^\circ$ .

a- Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système chimique

b- On pose  $R = \frac{b}{a}$ . Exprimer la composition molaire du mélange à l'équilibre en fonction de R, a et  $\tau_f$  (taux d'avancement final)

c- Montrer que K s'écrit de la forme  $K = \frac{\tau_f^2}{(1 - \tau_f)(R - \tau_f)}$

d- Sachant que  $R = 1,6$  trouver la valeur  $\tau_f$  de puis déduire la composition molaire du mélange pour  $a = 2$

#### EXERCICEN°4

On réalise l'estérification d'un alcool Primaire A et d'un alcool secondaire B avec le même acide (acide éthanoïque), Lorsque les mélanges initiaux sont équimolaires le taux d'avancement final est  $\tau_A = \frac{2}{3}$  pour l'alcool primaire et  $\tau_B = \frac{3}{5}$  pour l'alcool secondaire.

1°) Rappeler les caractéristiques d'une réaction d'estérification.

2°) Exprimer la constante d'équilibre K relative à la réaction d'estérification en fonction du taux d'avancement final  $\tau$ .

3°) Vérifier que pour l'alcool primaire  $K_A = 4$  et pour l'alcool secondaire  $K_B = 2,25$ .

4°) On réalise l'estérification d'une mole d'acide éthanoïque et deux moles d'alcool en suivant la variation de l'avancement x de la réaction en fonction du temps la courbe obtenue est représentée sur la figure 1.

a- Quelle est la valeur de l'avancement final  $x_f$  de la réaction.

b- Déterminer la composition du mélange lorsque l'équilibre dynamique est atteint.

c- Montrer que l'alcool utilisé dans l'expérience est primaire.

d- que devient la valeur de  $x_f$  si on utilise une mole d'acide éthanoïque et une mole d'alcool primaire.

e- que faut t-il faire pour estérifier la totalité de l'acide éthanoïque.

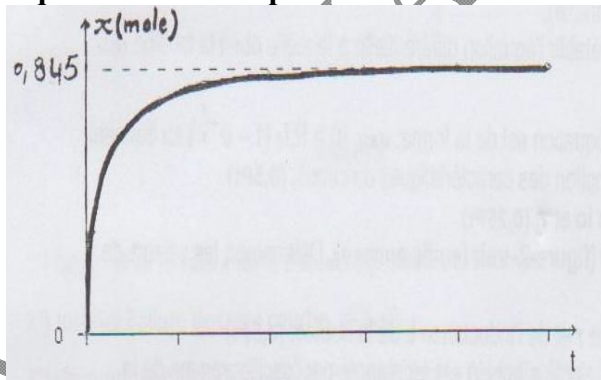


figure1

#### EXERCICEN°5

Dans un récipient, on introduit à  $t=0s$ , 3 moles d'acide propanoïque ( $CH_3-CH_2-COOH$ ) et 2 moles d'éthanol ( $CH_3-CH_2-OH$ ) en présence de quelques gouttes d'acides sulfuriques. A chaque instant, on détermine la quantité de matière de l'ester formé dans

le mélange ce qui permet de tracer la courbe suivante donnant les variations du nombre de mole de l'ester  $n_E$  formé en fonction du temps.

1- Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit.

2-a- Nommer la réaction qui se produit et préciser ses caractères.

b- Quel est rôle joué par l'acide sulfurique ?

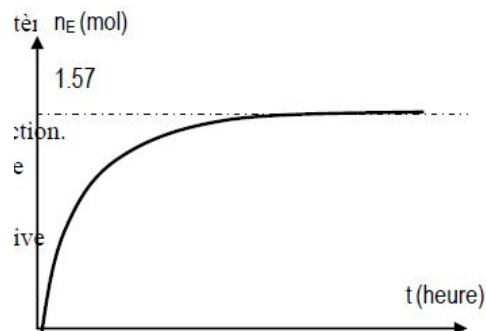
3-a- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.

b- En déduire la valeur de l'avancement finale  $x_f$  de la réaction.

c- calculer la valeur du taux d'avancement finale  $\tau_f$  de cette réaction.. Vérifier que cette réaction est limitée.

4-a- Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K$  relative à cette réaction.

c- Calculer la valeur de la constante d'équilibre  $K$ .



#### EXERCICEN°6

On voulant préparer un ester (E), on procède comme suit : On réalise un mélange d'un alcool (A) de volume  $V_1=10\text{mL}$  et de densité  $d_1=0.8$  et de masse molaire  $M_1=60\text{ g. mol}^{-1}$  avec un acide carboxylique (B) de volume  $V_2=5\text{ mL}$  et de densité  $d_2=1.22$  et de masse molaire  $M_2=46\text{ g. mol}^{-1}$  en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique. Le mélange est placé dans un bain -marie maintenue à température constante

A différents instants, on prélève un volume  $V_0=1\text{mL}$  du mélange qu'on refroidit brusquement puis on dose l'acide restant par une solution de soude, ce qui permis de tracer la courbe (C) représentant l'évolution du nombre  $n$  de moles d'ester (E)

1°) a-Montrer que le mélange initial est équimolaire

Tel que  $n_0(\text{acide}) = n_0(\text{alcool}) = 0.133\text{ mol}$

On donne  $\rho_{\text{eau}} = 1\text{g.cm}^{-3}$

b-Déterminer la composition initiale du mélange Courbe (C)

Dans  $V_0 = 1\text{mL}$  du mélange

c- Déterminer graphiquement le nombre de moles d'ester obtenu à la fin de la réaction

2°) a-Enoncer la loi d'action de masse

b- Déterminer la composition du mélange à l'équilibre chimique

c- Déduire la valeur de la constante d'équilibre  $K$

3°) a -Sachant que lorsque les mélanges initiaux sont équimolaire le taux d'avancement

final  $\tau_f = \frac{2}{3}$  si l'alcool est primaire et  $\tau_f = \frac{3}{5}$  si l'alcool est secondaire.

Déterminer la classe de l'alcool utilisé dans l'expérience

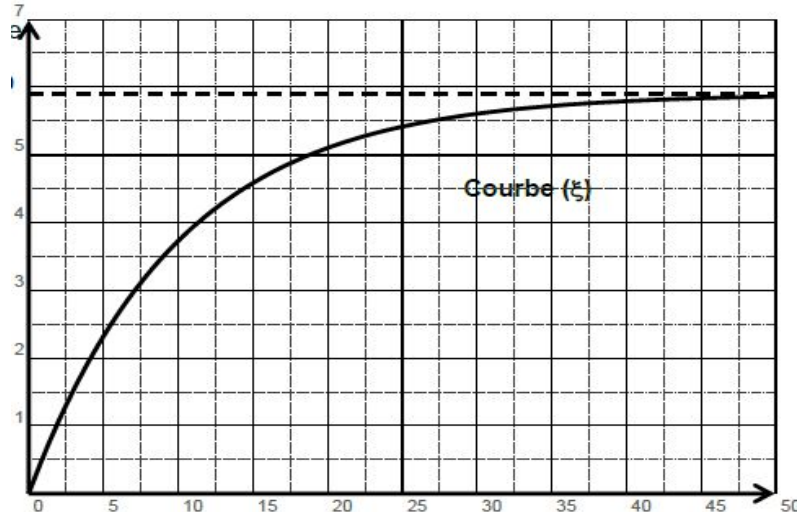
b- Déterminer deux moyens permettant d'augmenter le taux d'avancement final

4°) On considère maintenant un mélange formé initialement par  $10^{-3}\text{ mol}$  d'alcool ;

2.  $10^{-3}\text{ mol}$  d'acide ; 4.  $10^{-3}\text{ mol}$  d'ester et 4.  $10^{-3}\text{ mol}$  d'eau

a- Dire en justifiant la réponse dans quelle sens va évoluer le système chimique

b- Donner la nouvelle composition du mélange à l'équilibre dynamique.



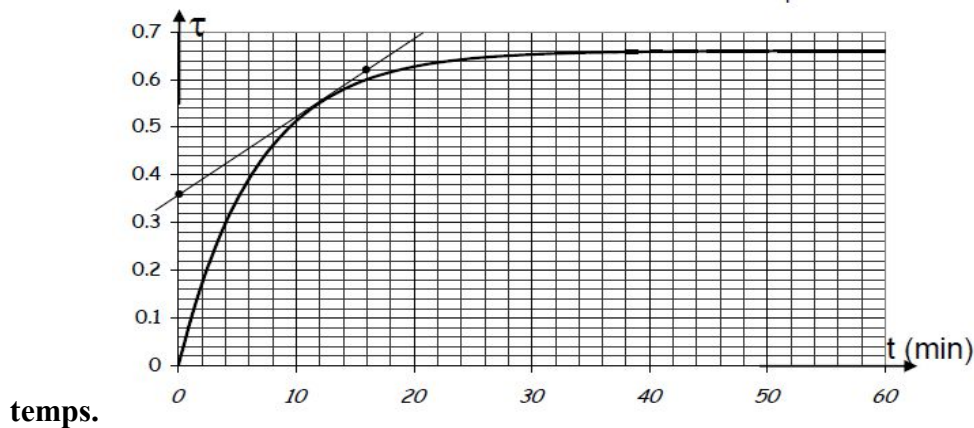
### EXERCICEN°7

On donne en:  $M(\text{acide méthanoïque}) = M(\text{éthanol}) = 46 \text{ g.mol}^{-1}$  On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'estérification, pour cela on réalise des mélanges identiques formés chacun de  $m_1 = 1,84 \text{ g}$  d'acide méthanoïque ( $\text{HCOOH}$ ) et  $m_2 = 1,84 \text{ g}$  d'éthanol ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ). chaque mélange est placé dans une ampoule surmonté d'un réfrigérant à air. On place les ampoules dans une étuve de façon à maintenir une température constante de  $100^\circ\text{C}$ . A intervalles de temps précis on retire une ampoule et on réalise la trempe afin de bloquer la réaction. On dose alors l'acide présent dans une ampoule par une solution de soude ( $\text{NaOH}$ ) de concentration molaire  $C_B = 1,5 \text{ mol.l}^{-1}$  en présence d'un indicateur coloré approprié.

- 1) Quel est le rôle du réfrigérant à air ?
- 2) Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu entre l'acide et l'alcool en utilisant les formules semi développées.
- 3) Décrire comment peut-on réaliser la trempe ?
- 4) Montrer que le mélange initial est équimolaire.
- 5) a- Dresser le tableau d'avancement de la réaction.  
b- Déterminer l'avancement maximal de la réaction.
- 6) a) Enoncer la loi d'action de masse  
b) Montrer la constante d'équilibre relative à l'estérification s'écrit :

$$K = \frac{\tau f^2}{(1 - \tau f)^2}$$

7) On donne sur la courbe traduisant l'évolution de taux d'avancement en fonction du



temps.

- Calculer la valeur de la constante d'équilibre  $K$ .
- Dire en le justifiant, si à la température  $80^{\circ}\text{C}$  la valeur de  $K$  diminue, augmente ou reste constante.
- Déterminer le volume de soude versé pour obtenir l'équivalence à  $t=14\text{min}$ .
- Montrer que la vitesse à l'instant  $t$  peut s'écrire sous la forme :  $v(t)=X_{\max}\frac{d\tau}{dt}$  .  
En déduire sa valeur à la date  $t=12\text{min}$ .

#### EXERCICEN°8

Dans un erlenmeyer, on introduit, à la date  $t=0$ ,  $n_1=2.10^{-2}$  mole d'acide propanoïque  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  ;  $n_2=1,58. 10^{-2}$  mole d'éthanol et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. On homogénéise le mélange que l'on maintient, durant toute l'expérience, à une température constante  $T= 80^{\circ}\text{C}$ .

1- a- Ecrire l'équation chimique symbolisant la réaction qui modélise la transformation du système en utilisant les formules semi développées. Donner le nom de l'ester formé.

b- Calculer le volume d'acide utilisé sachant que sa masse volumique est  $\rho =0,99 \text{ g.cm}^{-3}$ .  
On rappelle que :  $\rho=m/V$ .

2- a- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.

b- Déduire l'avancement maximal  $x_{\max}$  de la réaction.

c- A l'équilibre chimique, le nombre de mole d'acide restant est le double de celui de l'alcool restant. Calculer l'avancement final  $x_f$  de la réaction.

d- Calculer le taux d'avancement final  $f$ . Conclure.

e- Calculer la valeur de la constante d'équilibre  $K$



f- A l'équilibre chimique, les deux réactions d'estérification et d'hydrolyse continuent-elles à se produire ? Quel nom peut-on donner à cet équilibre ?

3- A une date  $t_1$ , on dose l'acide restant à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH, de concentration molaire  $C_b = 0,8 \text{ mol l}^{-1}$ . A l'équivalence acido basique, le volume de base versé est  $v_b = 12,5 \text{ mL}$ .

a- Faire le schéma descriptif annoté du dispositif de dosage.

b- Calculer l'avancement  $x(t_1) = x_1$  de la réaction à la date  $t_1$  puis déduire la composition du mélange à cette date.

c- Calculer la fonction  $\pi$  des concentrations à cette date. Montrer alors que l'équilibre chimique n'est pas atteint à cette date.

SALAH MABROUKI 22427502

SALAH MABROUKI 22427502