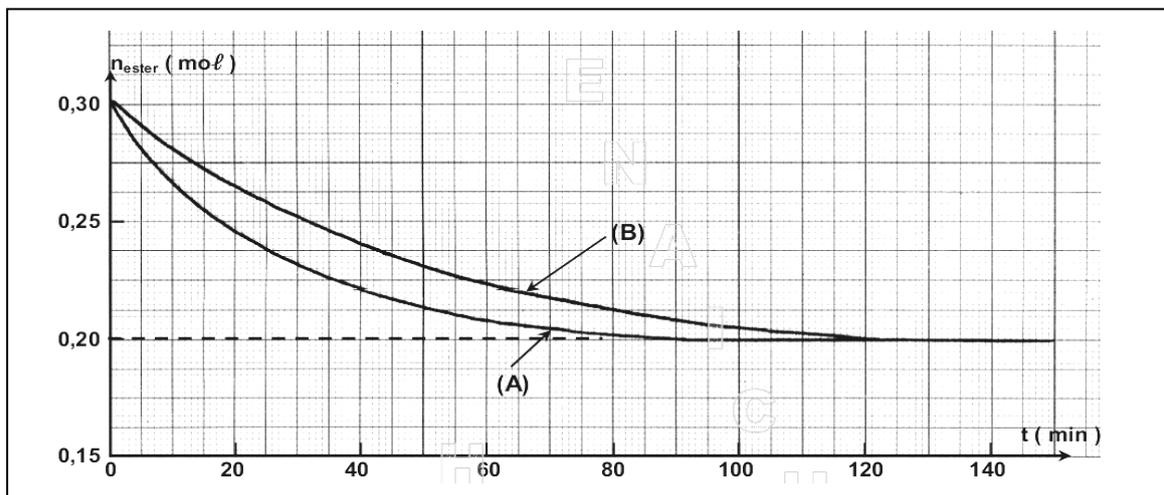


ESTERIFICATION

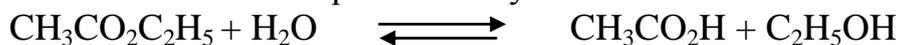
Prof :M^f ABDAOUI HAMMADI

Exercice n°1 :

On réalise un mélange équimolaire contenant 0.3 mole d'éthanoate d'éthyle et 0.3 mole d'eau additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. On partage le mélange et on obtient alors 2 échantillons identiques (A) et (B) . On relève le nombre de moles d'ester restant en fonction du temps dans chaque échantillon.

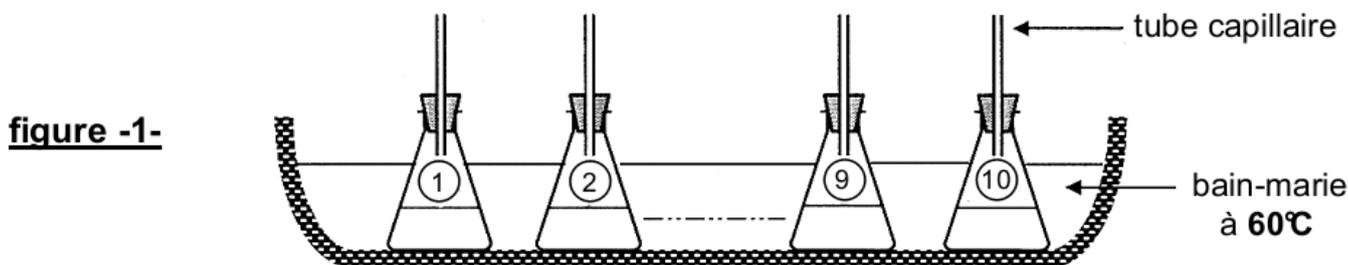


- 1°) Expliquer l'écart entre les deux courbes relatives aux échantillons (A) et(B).
- 2°) Déterminer la vitesse de la réaction à l'instant de date t=40 min pour l'échantillon (B).
- 3°) Déterminer la composition du système de l'échantillon (A) à l'instant de date t=20 min .
- 4°) A quel instant $[ester] = 3 \cdot [acide]$ dans l'échantillon (A) ?
- 5°) Déterminer la constante d'équilibre du système :

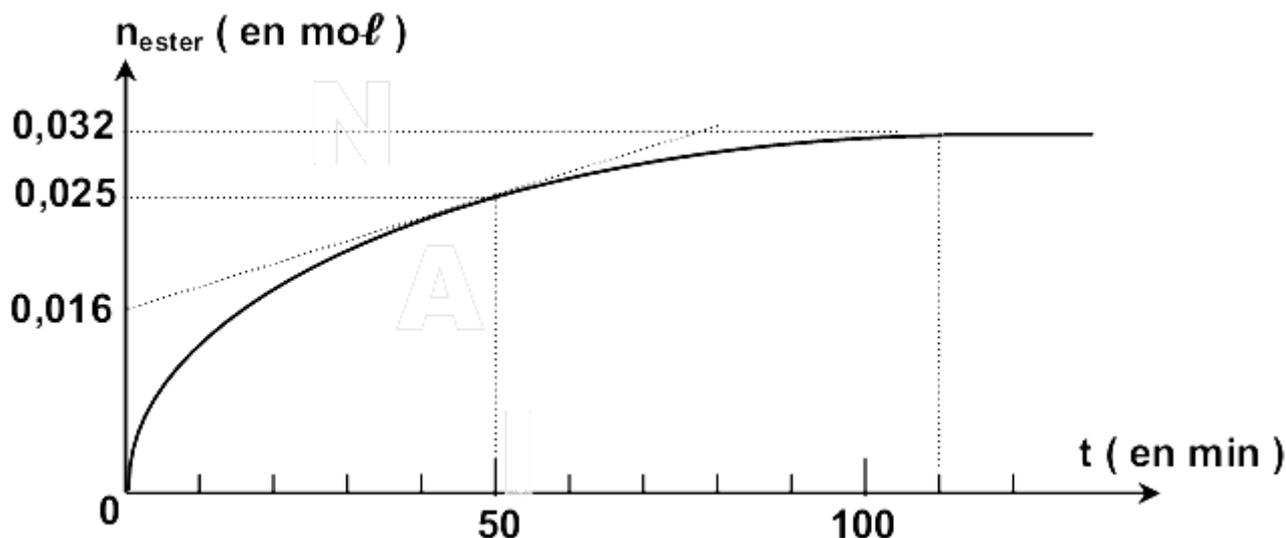


Exercice n°2 :

A la date t=0 , dix erlenmeyer , contenant chacun **0.04 mole** d'éthanol C₂H₅OH et **b mole** (b >0.4) d'acide éthanoïque CH₃COOH et surmontés chacun d'un tube capillaire, sont placés dans un bain -marie à une température constante et égale à 60°C selon le schéma de la figure 1.



- 1°) a- Préciser le rôle du tube capillaire.
b- Ecrire l'équation de la réaction.
- 2°) Décrire avec précision le Protocole expérimental permettant de tracer la courbe ci-dessous de la figure 2 représentant les variations du nombre de moles dans chaque tube en fonction du temps.



3°) Quels sont les caractères mis en évidence à partir du graphe ci-dessus ?

4°) Sachant que la constante d'équilibre à 60 °C associée à la réaction d'estérification étudiée est $K=4$, déterminer la valeur de b .

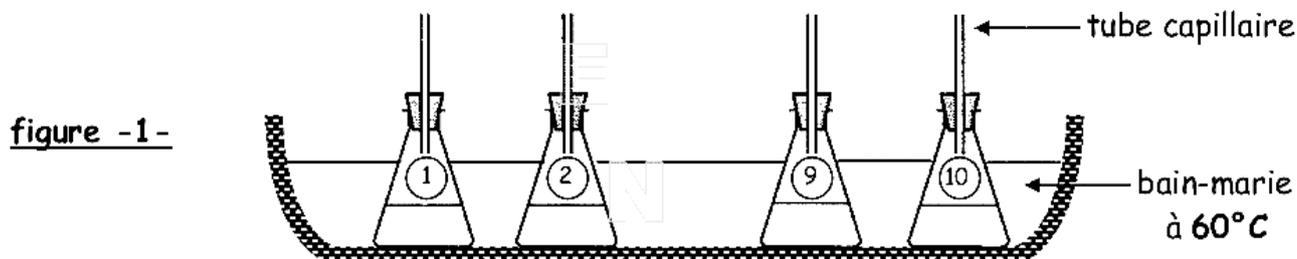
5°) a°) Définir la vitesse instantanée de la réaction.

b°) Déduire à partir du graphe de la figure 2 sa valeur à la date $t=50$ min.

c°) Quelle est sa valeur à une date $t > 110$ min ? Justifier votre réponse.

Exercice n°3 :

A la date $t=0$, dix erlenmeyer, contenant chacun 0,24 mole d'éthanoate d'éthyle $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ et 0,6 mole d'eau et surmontés chacun d'un tube capillaire, sont placés dans un bain-marie à une température constante et égale à 60 °C selon le schéma de la figure 1.



A différentes dates, on retire un erlenmeyer du bain marie, on lui ajoute de l'eau glacée pour bloquer l'évolution de la réaction, puis on dose la quantité d'acide formé avec une solution de soude. Ceci permet de tracer la courbe de variation du nombre de moles d'ester restant au cours du temps $n_{\text{ester}} = f(t)$ représentée sur la figure 2.

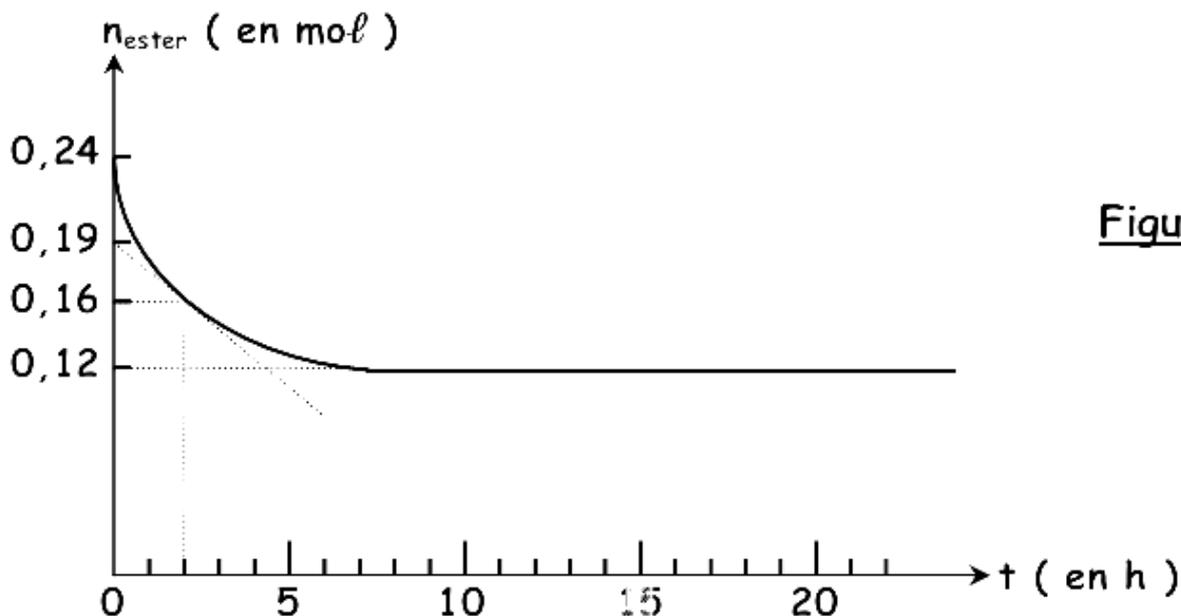


Figure -2-

1°) Décrire brièvement le Protocole expérimental, permettant de suivre l'évolution de cette réaction au cours du temps.

2°) a°) Préciser le rôle du tube capillaire.

b°) Ecrire l'équation de la réaction .

3°) Définir la vitesse instantanée de la réaction et déterminer sa valeur à l'instant de date $t_1 = 2h$.

4°) a°) Déterminer la composition du système à l'équilibre dynamique.

b°) En déduire que la constante d'équilibre à $60^\circ C$ associée à la réaction d'hydrolyse étudiée est $K=0.25$.

5°) Par un moyen approprié ,on extrait 0.06 mole d'ester à ce système en équilibre . On supposera que le volume reste constant au cours de cette opération.

a°) Comment évolue le système ? Justifier.

b°) Déterminer la nouvelle composition du mélange lorsque le nouvel état d'équilibre est atteint.

6°) L'expérience précédente est refaite dans les mêmes conditions expérimentales , mais à $40^\circ C$.

Tracer approximativement, en justifiant votre réponse , la nouvelle allure de la courbe $n_{\text{ester}} = f(t)$ sur le même graphique de la figure 2.

Exercice n°4 :

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.

Exercice n°5:

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction des ions iodure (I^-) avec les ions fer III

(Fe^{3+}), modélisée par :
$$2\text{I}^- + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$$

Pour cela, on introduit dans un bécher, un volume $V_1 = 50 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium de concentration molaire $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 50 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de sulfate de fer (III) de concentration molaire $C_2 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.

1-a- Déterminer les quantités de matière des réactifs initialement introduits dans le mélange et déduire le réactif limitant.

b- Préciser, en utilisant le tableau descriptif d'évolution du système, la relation entre l'avancement x de la réaction et la quantité de diiode formée $n(\text{I}_2)$ à un instant t donné.

c- En déduire l'avancement maximal x_{max} .

2- Le mélange obtenu, après homogénéisation, est équitablement réparti sur dix tubes à essais. A un instant t donné, on ajoute de l'eau glacée au contenu de l'un des tubes à essais et on le dose par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration molaire $C = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. A l'équivalence, il y a décoloration complète de la solution.

L'équation de la réaction qui se produit est : $2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$

a- Préciser l'intérêt de l'ajout de l'eau glacée.

b- Interpréter la décoloration du mélange.

c- Déterminer la quantité de matière $n(I_2)$ formée, sachant que le volume de la solution de thiosulfate ajouté est de 12 mL.

d- En déduire la composition du mélange contenu dans chaque tube à essais à cet instant.

3- La courbe de la figure 1 de la page 5/6 donne la variation de l'avancement x de la réaction de I^- avec Fe^{3+} , au cours du temps.

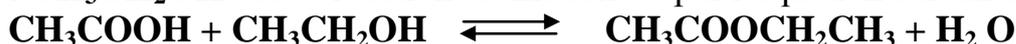
a- Justifier, par exploitation de la courbe, s'il s'agit d'une réaction totale ou limitée.

b- Déterminer la vitesse de la réaction aux instants $t_1 = 0$ s et $t_2 = 4$ s.

c- Interpréter la variation de la vitesse de la réaction au cours du temps.

Exercice n°6:

On se propose d'étudier la réaction d'estérification de l'acide éthanoïque CH_3COOH avec l'éthanol CH_3CH_2OH . 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- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique étudié.

b- Déterminer l'avancement maximal x_{max} de la réaction d'estérification.

c- En déduire le taux d'avancement final τ_f de cette réaction. La réaction étudiée est-elle totale ou limitée ? Justifier.

2) a- Déterminer la composition molaire du mélange réactionnel à l'équilibre dynamique.

b- En déduire la valeur de la constante d'équilibre K de la réaction d'estérification.

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 τ_f de la réaction reste inchangé.

- **Affirmation 2** : la valeur de la constante d'équilibre K augmente.

Exercice n°7 :

Pour étudier la réaction d'estérification entre l'acide éthanoïque (CH_3CO_2H) et l'éthanol (C_2H_5OH), 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.

- 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 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.

