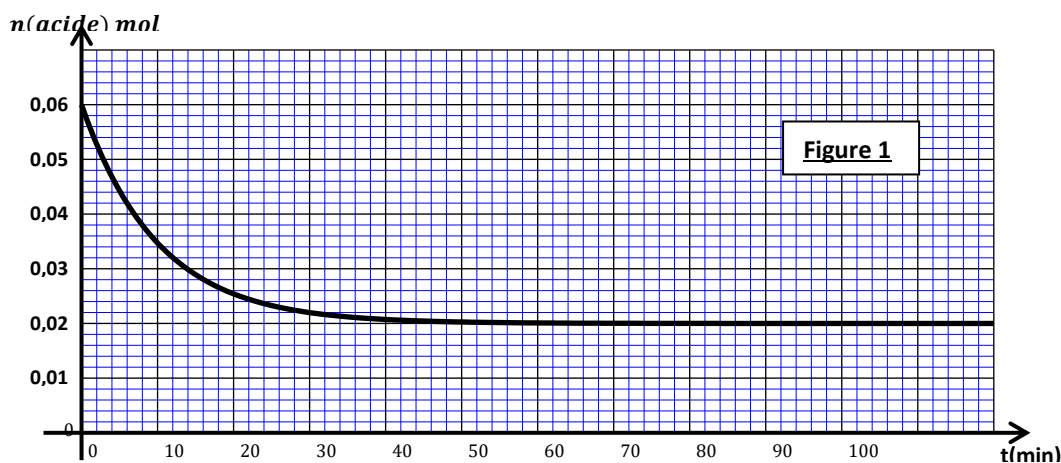


EXERCICE N°1 :

On donne : - Masse molaire atomique : $M(H) = 1$; $M(C) = 12$; $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

- Masse volumique de l'alcool : $\rho_{\text{alcool}} = 0,8 \text{ g.mL}^{-1}$

Pour étudier la cinétique de la réaction d'estérification, on prépare un mélange **équimolaire** d'acide éthanoïque (CH_3COOH) et de méthanol (CH_3OH), qu'on lui ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. On répartit ce mélange en **dix tubes à essais** contenant chacun $n_0 = 0,06 \text{ mol}$ d'acide et $n_0 = 0,06 \text{ mol}$ d'alcool. Par suite, on ferme chaque tube par un bouchon troué muni d'un tube effilé. À $t = 0 \text{ min}$, on plonge tous les tubes dans un bain marie maintenue à une température égale à 70°C . On retire successivement les tubes au bout de temps égaux à 5min, 10min, ... A peine sortis de l'eau bouillante. Pour connaître la composition du système chimique, on procède à un dosage de l'acide restant dans chaque tube par titrage avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration molaire $C_B = 2 \text{ mol.L}^{-1}$, en présence d'un indicateur coloré le phénolphtaléine. Avant chaque dosage, on ajoute au contenu du tube à essai de l'eau glacée. Les différents résultats ont permis de tracer la courbe représentant l'évolution de la quantité de matière restant au cours du temps



- 1 a) Préciser le rôle de : - l'acide sulfurique.
- tube effilé.
- le phénolphtaléine.
b) Quel(s) facteur(s) cinétique(s) mis en évidence lorsqu'on ajoute de l'eau glacée.
c) En examinant l'allure de la courbe, dégager deux caractères de la réaction étudiée.
- 2 Déterminer la masse d'acide m et le volume V d'alcool utilisés dans le **mélange initial**.
- 3 a) Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique dans un tube à essais.
b) Déterminer la valeur de l'avancement final x_f .
c) Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K relative à la réaction d'estérification.
d) Montrer que le taux d'avancement final τ_f , s'écrit : $\tau_f = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$. Calculer sa valeur et conclure.
- 4 a) Montrer que l'avancement x de la réaction est exprimé par la relation : $x = n_0 - C_B \cdot V_{BE}$ où V_{BE} est le volume de la base ajouté à l'équivalence acido-basique.
b) Calculer V_{BE} à $t = 0$ puis à $t = 100 \text{ min}$.



5 On prépare un deuxième mélange **non équimolaire** contenant **a mol** d'acide éthanóïque et **b mol** de méthanol ($a < b$).

a) On pose $R = \frac{b}{a}$, Montrer que la constante d'équilibre **K** s'écrit : $K = \frac{\tau_f'^2}{(1 - \tau_f')(R - \tau_f')}$

b) Sachant que $R = 1,6$. Déterminer τ_f' .

c) En déduire une manière d'améliorer le taux d'avancement de la réaction étudiée.

EXERCICE N°2 :

On se propose d'étudier l'équilibre estérification-hydrolyse modélisé par l'équation chimique (1) suivante :



A une température θ_1 maintenue constante, on prépare à $t = 0s$ un mélange (M) renfermant, n_1 mol d'acide éthanóïque ($\text{CH}_3\text{-COOH}$), n_2 mol d'éthanoate de méthyle ($\text{CH}_3\text{-COOCH}_3$) et n_2 mol d'eau en présence de 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 (a), (b) et (c) de la **figure -1-** traduisant l'évolution au cours du temps, des quantités de matière d'**alcool** d'**acide éthanóïque** et d'**ester**, relatif à la réaction (1) ayant lieu spontanément dans le mélange (M).

1) Montrer que la réaction est spontanée dans le sens direct.

2) Dire si la réaction est possible spontanément ou non en absence de l'acide sulfurique. Expliquer.

3)

a) En Justifiant la réponse, montrer que les courbes (a) et (c) correspondent respectivement, à l'évolution au cours du temps, des quantités de matière d'**ester** et d'**alcool**.

b) Déduire, à partir des courbes, deux caractères de la réaction (1) étudiée.

4) En exploitant les courbes de la **figure -1-** :

a) Pour un instant de date $t = 55$ minutes, qualifier l'état du système et y donner une interprétation à l'échelle microscopique ;

b) Déterminer les valeurs des quantités initiales, d'acide n_1 et d'ester n_2 ;

c) Montrer que la valeur la constante d'équilibre relative à la réaction étudiée est : $K = 0,25$.

5) A une température θ_2 inférieure à θ_1 , on réalise la même expérience avec les mêmes proportions initiales des réactifs que dans le mélange (M).

a) Préciser l'effet d'une diminution de la température sur la vitesse de la réaction chimique.

b) Des deux autres courbes (1) et (2) de la **figure -2-** ci-contre, indiquer celle qui représente l'évolution au cours du temps de la quantité de matière d'alcool. Justifier.

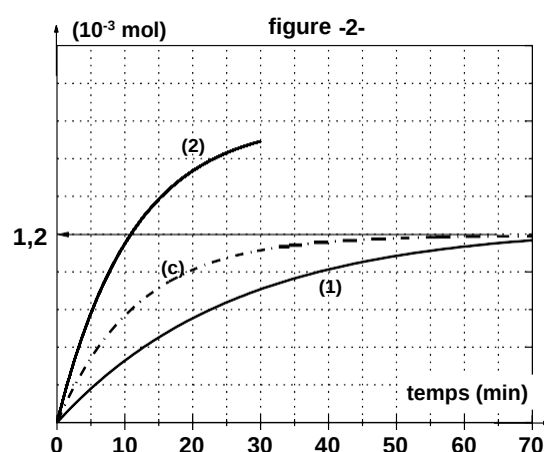
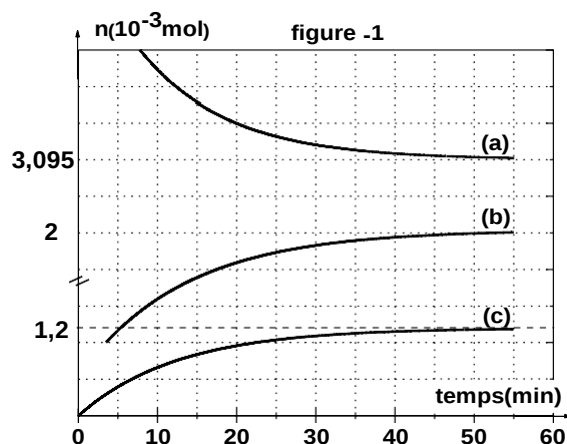
c) Montrer qualitativement que la valeur de la constante d'équilibre n'a pas changé. En déduire un caractère de la réaction étudiée.

6) On aurait pu obtenir le même nombre de mole total du mélange réactionnel à l'état final que précédemment, mais en partant d'un mélange initial (M') renfermant n_0 mol de chacune des entités chimiques figurant dans l'équation (1).

a) Préciser le sens d'évolution du système chimique dans (M').

b) Déterminer la valeur de n_0 .

c) Déduire la composition, en mol, du mélange (M') à l'état final.



EXERCICE N°3 :

On se propose d'étudier la réaction de formation de l'ion thiocyanatofer (III) de formule $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ de couleur rouge sang.

En solution aqueuse, des ions ferrique Fe^{3+} réagissent avec des ions thiocyanate SCN^- pour former l'ion thiocyanatofer (III) de formule $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$. L'équation chimique modélisant cette transformation s'écrit :



À un instant pris comme origine des dates ($t_0=0\text{s}$) et à une température convenable θ , on ajoute un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_1) de concentration $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions ferrique Fe^{3+} sur un volume $V_2 = 20 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_2) de concentration molaire $C_2 = C_1$ en ions thiocyanate SCN^- . On obtient ainsi un système chimique (S) de volume $V = V_1 + V_2$.

Une analyse chimique appropriée montre qu'après une durée appréciable la concentration du système (S) en ion thiocyanatofer (III) prend une valeur constante $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_f = \frac{5}{3} \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

1)

- a) Compléter le tableau d'avancement de la transformation dans le système (S) en utilisant l'avancement molaire x .

Equation chimique		$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{SCN}^{-}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}_{(\text{aq})}$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
Initial	0				
Intermédiaire	x				
Final	x_f				

- b) Préciser l'observation qui prouve que le système (S) a atteint un état d'équilibre chimique.

- c) Calculer le taux d'avancement final, noté τ_f , de la transformation ayant lieu.

- d) Montrer que la constante d'équilibre associée à la transformation ayant lieu dans (S) peut être donnée par : $K = \frac{10^4 \cdot V \cdot \tau_f}{(1 - \tau_f)(2 - \tau_f)}$. Calculer sa valeur.

- 2) Le système (S) étant à l'équilibre, on lui ajoute un volume d'eau distillée prise à la température θ . En appliquant la loi d'action de masse, déduire le sens d'évolution spontanée du système (S).

- 3) Une des applications pratiques de la transformation étudiée est l'utilisation de l'ion thiocyanate SCN^- comme indicateur de tabagisme. Ainsi, pour savoir si un individu est fumeur ou non, on détermine la concentration en ion SCN^- dans sa salive.

Pour un non-fumeur la concentration des ions SCN^- est inférieure à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et elle est supérieure à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ chez un fumeur.

A un prélèvement de salive d'un individu, on ajoute un volume de la solution (S_1) d'ion ferrique contenant $n_{01} = 24 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ d'ion Fe^{3+} . Le volume total du mélange obtenu est $V = 20 \text{ mL}$.

Lorsque l'état d'équilibre est atteint, la quantité de $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ formée est $9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

- a) Déterminer la quantité n_{02} d'ions SCN^- initialement présents dans le prélèvement de salive.

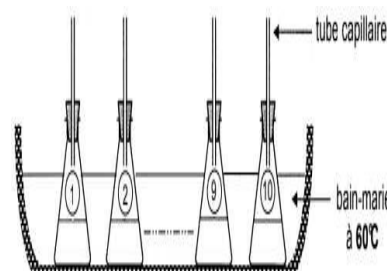
- b) Sachant que le volume du prélèvement de salive est $V_s = 0,25 \text{ mL}$, déduire s'il s'agit d'un individu fumeur ou non-fumeur.

EXERCICE N°4 :

On réalise un mélange équimolaire de méthanoate d'éthyle HCOOC_2H_5 et de l'eau H_2O en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

On répartit ce mélange sur 10 erlenmeyers, contenant chacun $n_0 \text{ mol}$ d'ester et $n_0 \text{ mol}$ d'eau, surmontés par des tubes capillaires.

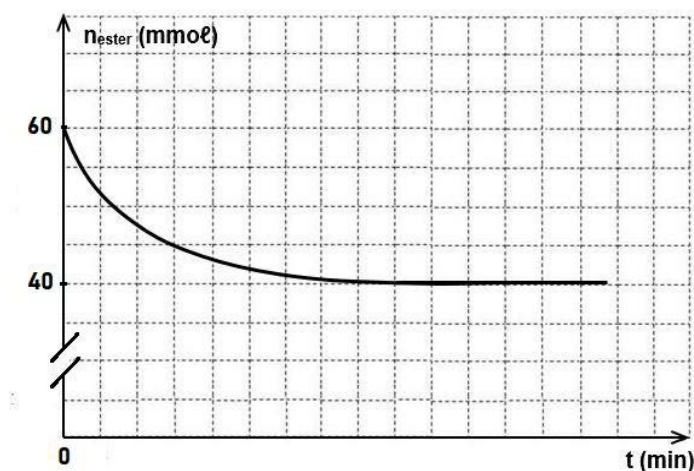
A l'instant $t = 0$, on place tous les erlenmeyers dans un bain-marie porté à 60°C et on déclenche le chronomètre (figure 1). A différents instant t , on fait



sortir un erlenmeyer et on le plonge dans l'eau glacée puis on lui ajoute quelques gouttes de phénolphthaléine et on dose l'acide formé à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration $C_B = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$. Les résultats trouvés permettent de tracer la courbe de la figure 2 qui traduit l'évolution de la quantité de matière d'ester restant en fonction du temps.

- 1) Préciser le rôle des tubes capillaires ainsi que de l'acide sulfurique.
- 2) Ecrire, en utilisant les formules semi-développées l'équation chimique de cette réaction. Nommer l'acide carboxylique et l'alcool formés.
- 3) Dresser le tableau descriptif d'évolution du système en x correspondant au contenu d'un erlenmeyer.
- 4)
 - a) Montrer que pour chaque instant t : $n(\text{ester}) = 0,06 - 1/4 \cdot V_{BE}$; avec V_{BE} est le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé pour atteindre l'équivalence acido-basique.
 - b) Déterminer le volume de soude V_{BE} qu'il faut verser pour doser l'acide formé lorsque l'équilibre chimique est établi.
 - c) Combien de fois doit-on remplir une burette de 25mL pour achever ce dosage ?
 - d) Pour rendre plus simple l'opération de dosage il est commode de remplir la burette une seule fois. Déterminer la valeur minimale $C_{B \text{ min}}$ de la concentration de la solution de soude NaOH pour qu'on puisse la burette une seule fois.
- 5)
 - a) Déterminer la valeur du taux d'avancement final τ_f
 - b) Montrer que la constante d'équilibre K associé à cette réaction est $K = 0,25$
- 6) Dans une deuxième expérience, on mélange $n_0 \text{ mol}$ de méthanoate d'éthyle, $n_0 \text{ mol}$ d'eau pure, $n_0 \text{ mol}$ d'acide méthanoïque et $n_0 \text{ mol}$ d'éthanol
 - a) Justifier que le système chimique évolue spontanément dans le sens inverse.
 - b) Sachant que le taux d'avancement de la réaction étudiée est $\tau' = \frac{x}{x_{\max}}$ montrer que :

$$\tau' = \frac{1 - \sqrt{\pi}}{1 + \sqrt{\pi}}$$
 avec π : est la fonction des concentrations associée à la réaction dans le sens direct.
 - c) En déduire la valeur du taux d'avancement final τ'_f lorsque le nouvel équilibre est atteint.
 - d) Comparer τ'_f et τ_f . Conclure



EXERCICE N°5 :

1/ A une Température T , on donne l'expression de la loi d'action de masse relative à l'équation d'une réaction chimique: $K = \frac{[FeClO_4^{2+}]_{\text{éq}}}{[Fe^{3+}]_{\text{éq}}[ClO_4^-]_{\text{éq}}}$.

Ecrire l'équation qui modélise cette réaction chimique.

2/ A l' instant de date $t = 0$ s et à la température T , on réalise un **mélange équimolaire** d'ions Fe^{3+} et des ions ClO_4^- contenant $n_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'ions Fe^{3+} il se forme l'ion $FeClO_4^{2+}$.

Le volume du mélange réactionnel obtenu est $V = 100 \text{ mL}$.

Lorsque l'équilibre chimique est atteint, la concentration molaire des ions Fe^{3+} prend une valeur $[Fe^{3+}]_{\text{éq}} = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

a- Dresser le tableau descriptif de l'évolution de l'avancement x de la réaction chimique.

b- Déterminer, en quantité de matière, la composition du mélange à l'équilibre.

c- Déterminer la valeur du taux d'avancement final τ_f .

d- Montrer que la constante d'équilibre s'écrit : $K = \frac{5\tau_f}{(1-\tau_f)^2}$. Calculer sa valeur.

3/ Au mélange réactionnel à l'équilibre, on ajoute à chacune des trois entités chimiques un quantité de matière $n_{aj} = 10^{-2} \text{ mol}$.

a- Calculer la fonction des concentrations π à cet instant, en déduire le sens d'évolution spontanée du système chimique.

b- Déterminer la composition du mélange réactionnel lorsqu'un nouvel état d'équilibre est atteint sachant que la somme des quantités de matières de toutes les entités chimiques présentes est $n_T = 5,56 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

EXERCICE N°6 :

Au cours d'une séance de travaux pratique, deux groupes d'élèves sont chargés d'étudier expérimentalement la réaction d'estérification d'un alcool (A) par un acide carboxylique (B).

I/Le premier groupe dispose de 10 tubes à essais contenant chacun un mélange équimolaire qui renferme $n_0 \text{ mol}$ de (A) et $n_0 \text{ mol}$ de (B). Il procède à un dosage acido-basique pour déterminer le contenu de chaque tube en acide restant à des instants de dates t , et ce en utilisant une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration $C_b = 2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Cette étude expérimentale a permis de tracer la courbe représentée ci-dessous donnant d'évolution au cours du temps du taux d'avancement τ de la réaction.

1) Quels caractères de la réaction peut-on relever de la courbe ? Justifier la réponse.

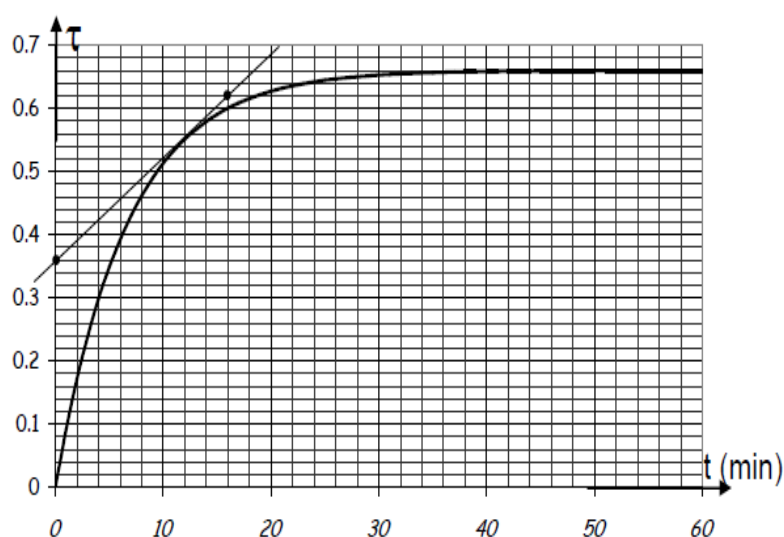
2) Montrer que la constante d'équilibre relative à l'équation de la réaction peut

s'écrire sous la forme : $K = \left(\frac{\tau_f}{1-\tau_f} \right)^2$. La calculer.

3) a- Etablir l'expression de la vitesse de la réaction à un instant t en fonction de n_0 et τ

b- Sachant que cette vitesse vaut $4,87 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$ à l'instant de date $t = 12 \text{ mn}$, montrer que la valeur de n_0 est égal à $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

II/Le deuxième groupe dispose à son tour de 10 tubes à essais contenant chacun $n_0 \text{ mol}$ de (B) et $a \text{ mol}$ de (A) avec $a < n_0$. Le dosage de



l'acide restant dans chacun des tubes à des instants bien précis lui a permis de déterminer les volumes V_{be} d'hydroxyde de sodium versés à l'équivalence. On donne ci-dessous quelques valeurs du tableau expérimental réalisé

t(min)	0	10	30	50	60
$V_{be}(mL)$	15	13	10	7	7

- 1) Dresser le tableau descriptif relatif à l'avancement x de la réaction.
- 2) En utilisant le tableau.
 - a- Retrouver la valeur de n_0 .
 - b- Calculer la valeur de l'avancement final x_f . En déduire alors que $a = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.
 - c- Calculer la valeur du taux d'avancement final τ_f . Déduire l'intérêt pratique du choix d'un mélange non équimolaire.
- 4) Pour atteindre l'équilibre à l'instant $t_3 = 30 \text{ min}$, un élève du deuxième groupe propose d'ajouter à cet instant à l'un des tubes, rapidement et à la même température, une quantité bien déterminée d'eau pure.
 - a- Cette proposition est-elle scientifiquement acceptable ? justifier la réponse.
 - b- Dans le cas où la réponse est affirmative, calculer le nombre de moles d'eau ajoutée.

