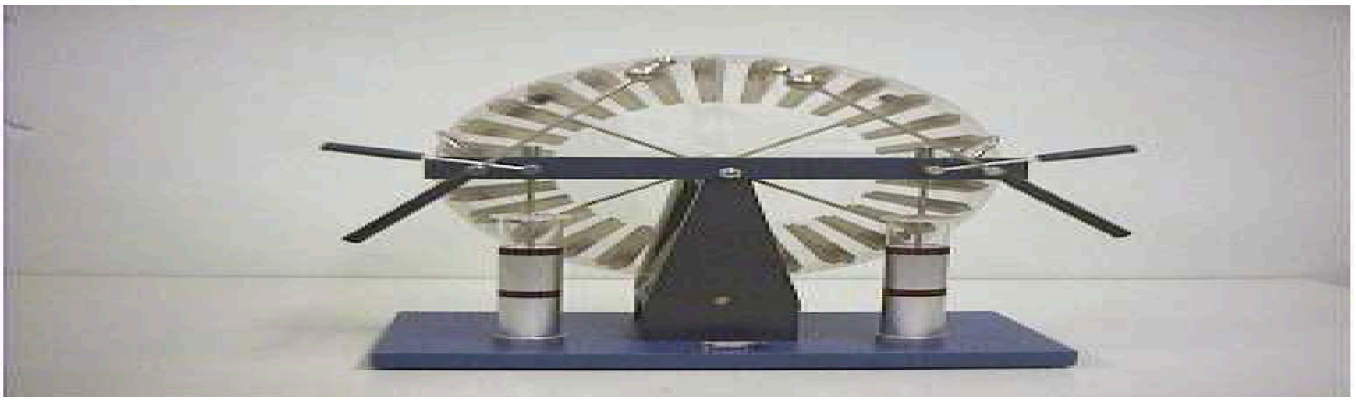


Exercice N°1 :

1°) a-

Acide méthanoïque + propane-1-ol méthanoate de propyl +eau

$$O=CH-OH+CH_3-CH_2-CH_2-OH \rightleftharpoons CH_3-CH_2-CH_2-O-CH=O+H_2O$$

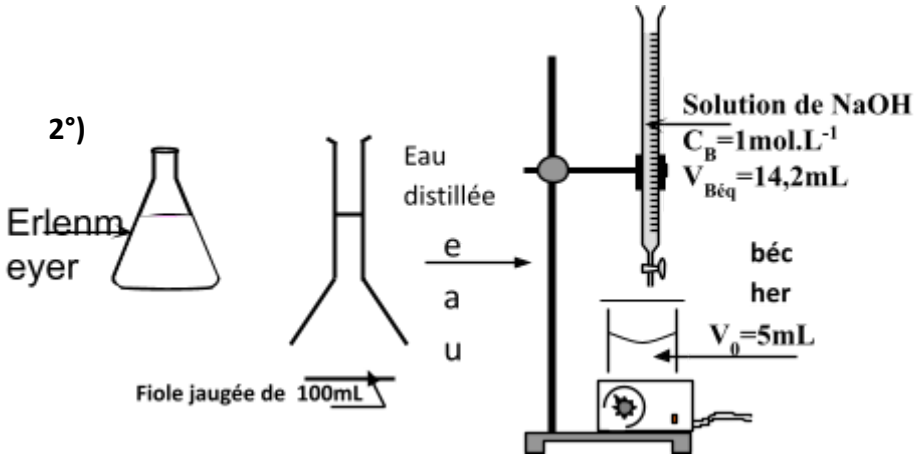
b-Alcool : $\begin{cases} n(alcool)=0,5mol \\ V_{al}=? \end{cases}$

$$n_{al}=\frac{m}{M}=\frac{\rho_{al}\times V_{al}}{M_{al}} \quad V_{al}=\frac{n_{al}\times M_{al}}{\rho_{al}}$$

$$V_{al}=\frac{0,5\times 60}{0,8}=37,5mL$$

c- $n_{ac}=0,5-n_{ester}$ $\Leftrightarrow n_{ester}=0,5-n_{ac}=0,5-C_BV_B$

2°)



On a : $n(\text{ester formé}) = \frac{14,2.10^{-3}\times 1}{5} = 0,284mol$

Donc d'après l'équation : $n(\text{ester formé}) = 0,284mol > 0,216mol$

3°)

Équation de la réaction		Acide + alcool $\rightleftharpoons$ ester + eau			
Etat du système	avancement	Quantité de matière (mol)			
Initial (t=0s)	0	0,5	0,5	0	0

a-

Intermédiaire (t)	**x**	**0,5 - x**	**0,5 - x**	**x**	**x**
Final(t_{final}) (équilibre)	**x_f**	**0,5 – $x_{éq}$**	**0,5 – $x_{éq}$**	**$x_{éq}$**	**$x_{éq}$**

- Avancement maximal : **x_{max}=0,5mol** ⇔ $n_{initial}$ du réactif limitant
- Avancement final : **$x_{éq}$=0,34mol** (d'après la courbe)

b-

- **$x_{éq} < x_{max}$** ⇒ la réaction est limitée
- rendement= taux avancement final :

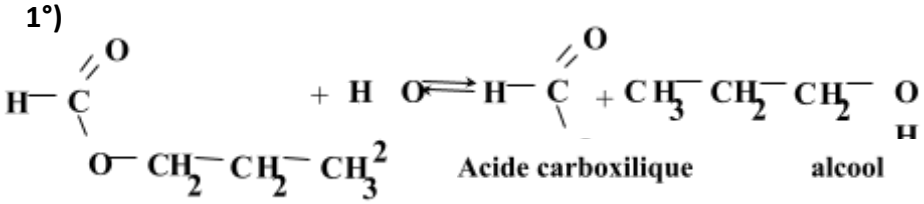
$$\tau_f = \frac{x_{éq}}{x_{max}} = \frac{0,34}{0,5} = 68\%$$

c-



Exerci

1°)



2°)

$C_A V_A = C_B V_B$

$C_A = \frac{C_B \cdot V_B}{V_A} = \frac{0,2 \times V_B}{10} = C_0 = \frac{0,02 \times V_B}{10}$

	Ester + eau	acide + alcool		
à t=0s	C_0=1mol.L^{-1}		0	0
à t	C_0 - y		y = C_A	

$n_{ester} = C_0 - C_A$

t (heures)	0	4	10	20	40	70	100	120	150	160
V_B(mL)	0	7,5	12,5	1,5	21	23,5	24,2	24,5	25	25
C_A(mol.L^{-1})	0	0,15	0,25	0,33	0,42	0,47	0,484	0,49	0,5	0,5
C (mol.L^{-1})	1	0,85	0,75	0,67	0,58	0,53	0,516	0,51	0,5	0,5

3°)

a- A la fin de la réaction, la vitesse est égale à 0.

A l'échelle moléculaire, la vitesse ne s'annule pas car les deux réactions estérification et hydrolyse se déroulent au même instant avec les mêmes vitesses.

b- C = **0,5mol.L^{-1}.**

c- La réaction n'est pas totale ($C = [ester] \neq 0$).

4°)

a- $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{0,5}{0,5} = 1$ la réaction est totale

b-

- La réaction est athermique, l'augmentation de la température n'a pas d'influence sur l'équilibre : τ ne change pas.
- Le catalyseur n'a pas d'influence sur la composition à l'équilibre $\Rightarrow \tau$ **ne change pas**
- L'addition d'eau favorise l'hydrolyse $\Rightarrow \tau_f$ **croît**

<u>Exercice N°3 :</u>

1°)

$$CH_3COOH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3COOCH_3 + H_2O$$

2°)

$n_{(ac)}$ → courbe (2) : (acide est un réactif) $n_{(ac)}$ décroît

$n_{(ester)}$ → courbe (1) : (ester est un produit) $n_{(ac)}$ croît

3°)

a-

$$\begin{cases} n_{(ac)} = n_{(ester)} = \frac{0,17}{2} = 0,255\ mol \\ n_{(ac)} = n_{(ester)} = 0,17\ mol \\ n_{final(ac)} = n_{(ester)} = 0,255mol \end{cases}$$

b-

$$V = \frac{dx}{dt} = \frac{dn_{(ester)}}{dt} = \text{pente de la droite tg à la courbe}$$

$$= \frac{0,255 - 0,17}{1 - 0,5} = 0,17 mol.h^{-1}$$

4°)

a- t > 2,5h

$n_{(ac)} = n_{(al)} \neq 0$ reste constant

$n_{(ester)} = n_{(eau)} \neq 0$ reste constant

$\Rightarrow$ le mélange est en état d'équilibre dynamique

b- L'équilibre dynamique est un état où les réactifs et les produits sont présents dans le mélange et leurs compositions restent constant. A l'échelle moléculaire, les deux réactions directe et inverse ne s'arrêtent pas. Elles se déroulent a la même vitesse **≠ 0**

c- à l'équilibre :

$$\begin{cases} n_{(eau)éq} = n_{(ester)éq} = 0,34mol \\ n_{(al)éq} = n_{(ac)éq} = 0,17mol \end{cases}$$

$$k = \frac{[Ester]_{éq} \times [Eau]_{éq}}{[Acide]_{éq} \times [Alcool]_{éq}} \frac{n_{ester} \times n_{eau}}{n_{acide} \times n_{alcool}} = \frac{(0,34)^2}{(0,17)^2} = 4$$

d-

5°)

Équation de la réaction		Acide + alcool $\rightleftharpoons$ ester + eau			
Etat du système	Avancement	Quantité de matière (mol)			
Initial (t=0s)	0	n_0	n_0	0	0
Final(t_{final}) (équilibre)	x_f	$n_0 - x_{éq} = 0,17$	$n_0 - x_{éq} = 0,17$	$x_{éq} = 0,34$	$x_{éq} = 0,34$

a- à t=0s

$n(ac)_{éq} = n_0 - x_{éq} \Rightarrow n_0 = n(ac)_{éq} + x_{éq} = 0,17 + 0,34 = 0,51mol.$

$$\begin{cases} n_{ac)_0} = n_{al)_0} = 0,51mol \\ n_{est)_0} = n_{eau)_0} = 0 \end{cases}$$

b-

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{x_{éq}}{n_0} = \frac{0,34}{0,51} = 0,66$$

6°)

a-

	Acide + alcool $\rightleftharpoons$ ester + eau			
Etat du système	Quantité de matière (mol)			
Initial (t=0s)	0,17	0,17	0,34	0,34-0,13=0,21
Nouveau équilibre	0,17– x	0,17– x	0, 34+x	0,21+x

$$\Pi = \frac{n(ester) \times n(eau)}{n(acide) \times n(alcool)} = \frac{0,34 \times 0,21}{(0,17)^2} = 2,47$$

$d'ou\ \Pi \neq K\ puisque\ K = 4$

$\Rightarrow$ le système n'est pas en équilibre il évolue dans le sens qui fait augmenté Π pour atteindre K

$\rightarrow$ sens direct

b-

$$K = \frac{(0,\ x)(0,\ x)}{(0,34 - x)^2} = 4$$

$$x = 0,024\ mol$$

7°)

	Acide + alcool $\rightleftharpoons$ ester + eau			
Etat du système	**Quantité de matière (mol)**			
Initial (t=0s)	**1**	**1**	**3**	**0**

n(eau)=0 $\Rightarrow$ le système n'est pas en équilibre, il évolue dans le sens de la formation d'eau

Exercice N°4 :

1°)

$$CH_3—OH + CH_3—CH_2—COOH \rightleftharpoons CH_3—CH_2—COOCH_3 + H_2O$$

2°)

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\rho \times V}{M} \quad V_{al} = \frac{n \times M}{\rho_e \times d}$$

AN :

$$V_{al} = \frac{n_{al} \times M_{al}}{\rho_{eau} \times d_{al}} \quad V_{al} = \frac{0,3 \times 20}{1000 \times 1,0} = 0,024L$$

$$V_{ac} = \frac{n_{ac} \times M_{ac}}{\rho_{eau} \times d_{ac}} \quad V_{ac} = \frac{0,87 \times 60}{1000 \times 1,05} = 0,042L$$

3°)

a- L'acide sulfurique est un catalyseur, il accélère la réaction.

-Eau glacée : bloque la réaction

-Phénolphtaléine : détecté le point d'équivalence.

b-

$n_{acide)\ t} = C_B V_B$; $n_{ester} = n_{acide\ réagi} = n_{acide)t=0s} - n_{acide)t}$ $\Rightarrow n_{ester} = C_B \times (V_{B_0} - V_B)$

4°)

a-

●lente :la réaction se déroule pendant 50min

●limitée : le mélange initial est équimolaire $\Rightarrow$ pas de réactif limitant n_{acide} doit s'annuler à la fin de la réaction si elle totale or $n_{(acide)_{final}} = 2.10^{-2} mol \neq 0$

b-

$$n_{(acide)_0} = n_{(alcool)_0} = \frac{0,6}{10} = 6.10^{-2} mol$$

Équation de la réaction		Acide + alcool $\rightleftharpoons$ ester + eau			
Etat du système	avancement	Quantité de matière (mol)			
Initial (t=0s)	0	6.10^{-2}	6.10^{-2}	0	0
Intermédiaire (t)	x	$6.10^{-2} - x$	$6.10^{-2} - x$	x	x
Final$(t_{final})_{équilibre}$	x_f	$6.10^{-2} - x_{éq}$	$6.10^{-2} - x_{éq}$	$x_{éq}$	$x_{éq}$

c- $\tau_f = \frac{x_f}{x_m}$.

$n_{(acide)_f} = 6.10^{-2} - x_f = 2.10^{-2} mol$

$\tau_f = \frac{4.10^{-2}}{6.10^{-2}} = 0,67$

d- $n_{(acide)_f} = n_{(alcool)_f} = 2.10^{-2} mol$

$n_{(ester)_f} = n_{(eau)_f} = 4.10^{-2} mol$

e- $k = \frac{[ester][eau]}{[acide][alcool]} = \frac{n_{(ester)_{éq}} \cdot n_{(eau)_{éq}}}{n_{(acide)_{éq}} \cdot n_{(alcool)_{éq}}}$

$k = \frac{(0,4.10^{-3})^2}{(0,2.10^{-3})^2} = 4$

5°)

Équation de la réaction	Acide + alcool $\rightleftharpoons$ ester + eau

Etat du système	avancement	Quantité de matière (mol)			
Initial (t=0s)	0	0,5	0,3	0	0
Intermédiaire (t)	x	0,3– x	0,5– x	x	x

$$k = \frac{x_f^2}{(0,3 - x_f)(0,5 - x_f)} = 4 \quad \text{avec } x<0,3\text{mol}$$

$$\Rightarrow x_f^2 = 4\times(0,3 - x_f)\times(0,5 - x_f) = 4\times(0,15 - 0,3.x_f - 0,5.x_f + x_f^2)$$

$$\Rightarrow x_f^2 = 0,6 - 3,2.x_f + 4.x_f^2 \Rightarrow 3.x_f^2 - 3,2x_f + 0,6 = 0$$

$$\Delta = (3,2)^2 - 4\times 0,6\times 3 = (1,74)^2$$

$$x_f' = \frac{3,2 - 1,7}{6} = 0,243\ \text{mol}$$

$$x_f'' = \frac{3,2 + 1,7}{6} = 0,82\ \text{mol} > 0,3\ \text{à rejeter}$$

$$\Rightarrow x_f = 0,24\ \text{mol}$$

$$n_{(acide)_f} = 0,5 - 0,243 = 0,257\text{mol.}$$

$$n_{(alcool)_f} = 0,3 - 0,243 = 0,057\text{mol.}$$

$$n_{(ester)_f} = n_{(eau)_f} = 0,243\text{mol.}$$

Équation de la réaction		Acide + alcool $\rightleftharpoons$ ester +eau			
Etat du système	avancement	quantité de matière (mol)			
Initial (t=0s)	0	n_0	0,3	0	0
Final (t_f)	x_f	$n_0 - x_f$	0,5– x_f	x_f	x_f

1er cas :

Si $n_0 - 0,3 > 0$ alors $x_f = x_m$ réactif limitant

Si $n_0 - 0,3 < 0$ alors $x_f = n_0$ réactif limitant

Si $n_0 - 0,3 = 0$ alors $x_f = x_m = 0,3$ mol

$n_0 = 0,3\text{mol} \Rightarrow x_f = x_m = 0,3\text{mol}$

$n_{(acide)_f} = n_0 - x_f = 0,3 - 0,3 = 0\text{mol}$

$n_{(alcool)_f} = 0,5 - 0,3 = 0,2\text{mol}$

$n_{(ester)_f} = n_{(eau)_f} = 0,3\text{mol}$

$$k = \frac{(0,3)^2}{0 \times (0,2)^2} = \infty$$

2ème cas : $S_0 = 0{,}3\ mol$

l'acide est le réactif limitant $\Rightarrow x_m = n_b$

or $\tau = \frac{x_f}{x_m} \Rightarrow x_f = \tau \times x_m \Rightarrow x_f = \tau \times n_0$

$$k = \frac{x_f^2}{(n_0 - x_f)^2} = \frac{n_0^2 \times \tau^2}{n_0 (1 - \tau).(n_0 - \tau n_0)} = 4$$

$$\frac{\tau^2}{(1-\tau)^2} = 4 \Rightarrow \frac{\tau}{1-\tau} = 2 \Rightarrow \tau = 2 - 2\tau \Rightarrow 3\tau = 2 \Rightarrow \tau = \frac{2}{3} = 0{,}67$$

$$\frac{0{,}3 - 0{,}2.n_0}{0{,}3} = 0{,}33 \Rightarrow 0{,}3 - 0{,}2.n_0 = 0{,}33 \times 0{,}3 \Rightarrow n_0 = \frac{0{,}3 - 0{,}099}{0{,}2} = 1{,}005 \approx 1\ mol$$

Exercice N°5 :

1°)

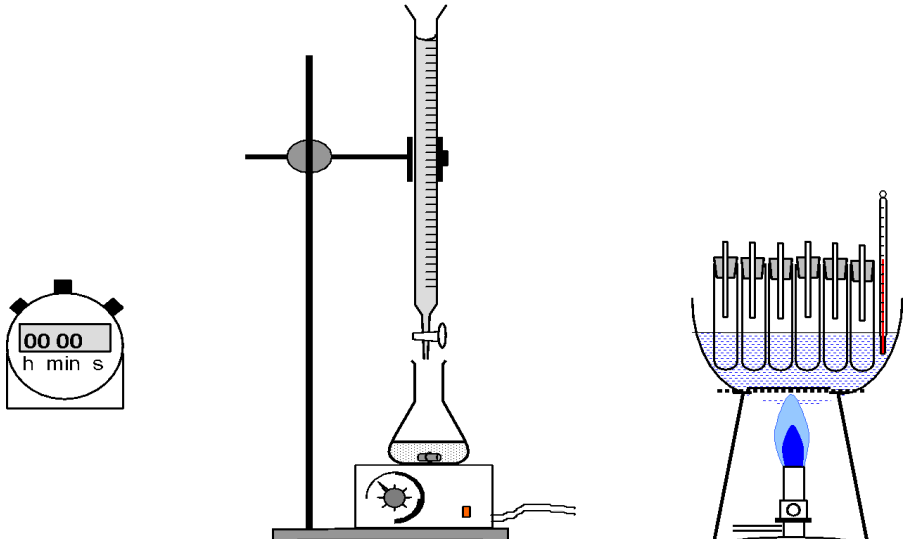
$$H_3C{-}OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOCH_3 + H_2O$$

Réaction lente, limitée et athermique

À partir de la courbe :

- Caractère lent :la réaction se déroule pendant 2h
- Caractère limitée : le mélange initial est équimolaire $\Rightarrow$ pas de réactif limitant. Si la réaction étant total alors $n_{(a)f} = 0$ or $n_{(ac)f} = 3mmol \neq 0$

2°) On divise le mélange en des prélèvements de même volume. Pour différents instants de dates t on dose l'acide restant par une solution de soude de concentration connue.



3°)

a-

Équation de la réaction		Acide + alcool $\rightleftharpoons$ ester + eau			
Etat du système	avancement	Quantité de matière (mol)			
Initial (t=0s)	0	9.10^{-3}	9.10^{-3}	0	0
Intermédiaire (t)	x	$9.10^{-3}- x$	$9.10^{-3}- x$	x	x
Final(t_{final})	x_f	$9.10^{-3}- x_{éq}$	$9.10^{-3}- x_{éq}$	$x_{éq}$	$x_{éq}$

b-$n_{(acide)f} = 3.10^{-3} = 9.10^{-3} - x_{éq} \Rightarrow x_{éq} = 9.10^{-3} - 3.10^{-3} = 6.10^{-3}$ mol.

$$\Rightarrow \begin{cases} n_{(acide)_{éq}} = 3.10^{-3} \text{mol} \\ n_{(alcool)_{éq}} = 3.10^{-3} \text{mol} \\ n_{(ester)_{éq}} = n_{(eau)_{éq}} = 6.10^{-3} \text{mol.} \end{cases}$$

c- $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$

Si la réaction était totale $\Rightarrow 9.10^{-3} - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 9.10^{-3}$mol

$$\tau_f = \frac{6.10^{-3}}{9.10^{-3}} \quad \tau_f = 0,67$$

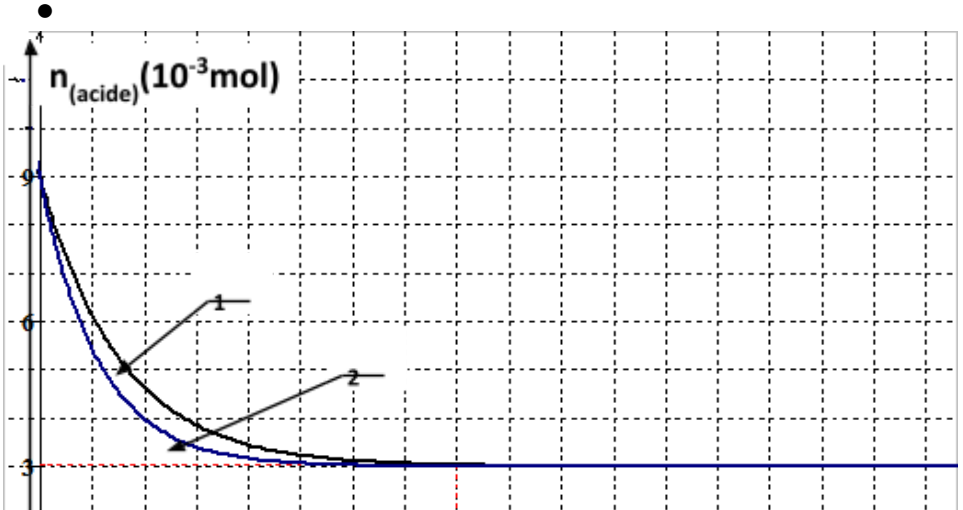
d-

$$k = \frac{[ester]\times[eau]}{[acide]\times[alcool]} = \frac{n_{(ester)_{éq}} \times n_{(eau)_{éq}}}{n_{(acide)_{éq}} \times n_{(alcool)_{éq}}} = \frac{x_f^2}{(9.10^{-3} - x_f)^2}$$

$$\Rightarrow k = \frac{(9.10^{-3}\tau_f)^2}{(9.10^{-3})^2.(1-\tau_f)^2} \Rightarrow k = \frac{\tau_f^2}{(1-\tau_f)^2}$$

4°)

- $\theta_2 > \theta_1$: l'augmentation de la température accélère la réaction sans modifier la composition à l'équilibre car la réaction est athèrmique.

- 

Exercice N°6 :

I-

1°)

Équation de la réaction		Acide + alcool $\rightleftharpoons$ ester + eau			
Etat de système	avancement	Quantité de matière (mol)			
Initial (t=0s)	0	a	a	0	0
Intermédiaire (t)	x	a– x	a– x	x	x
Final(t_{final})	x_f	$a - x_{éq}$	$a - x_{éq}$	$x_{éq}$	$x_{éq}$

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{x_f}{a} \Rightarrow x_f = a.\tau_f$$

$$K = \frac{x_f^2}{(a - x_f)^2} = \frac{a^2.\tau_f^2}{(a - a.\tau_f)^2} = \frac{\tau_f^2}{(1 - \tau_f)^2}$$

2°)

A(I) $\tau_f = 0,6$ $K = \frac{(0,6)^2}{(0,4)^2} = 2,25$

A(II) $\tau_f = 0,67$ $K = \frac{(0,67)^2}{(0,33)^2} = 4,1$

II-

1°)

a- $n = \frac{m}{M} = \frac{\rho.V}{M} = \frac{d.\rho_e.V}{M}$

$n_{(acide)} = \frac{1,14 \times 1 \times 10}{98} = 0,25\ mol$

$n_{(alcool)} = \frac{0,78 \times 1 \times 10}{46} = 0,25\ mol$

$C_{acide} = \frac{n}{V_T} = \frac{0,25}{(10 + 22,5).10^{-3}} = 7,46\ mol.L^{-1}$

$C_{acide} = 7,46\ mol.L^{-1}$

2°)

$$n_{(ac)_0} = [acide]_0 \times V_0 = 0{,}025mol = n_{(al)_0} = 0{,}025mol$$

a- à t_1 dosage de l'acide restant

$$n_{(ac)_{t_1}} = n(base) = C_B.V_B = 0{,}01mol$$

$$n_{(ester)_{t_1}} = n_{(ac)_0} - n_{(ac)_{t_1}} = 0{,}02 - 0{,}01 = 0{,}015mol$$

b- $\tau_{t_1} = \frac{x_{t_1}}{x_{max}} = \frac{0{,}015}{0{,}025} = 0{,}6$.

c-

- Si l'alcool est secondaire $\tau_f = 0{,}6 = \tau_{t_1} \Rightarrow$ le système est en équilibre
- Si l'alcool est primaire $\tau_f = 0{,}67 > \tau_{t_1} \Rightarrow$ le système n'est pas en équilibre.