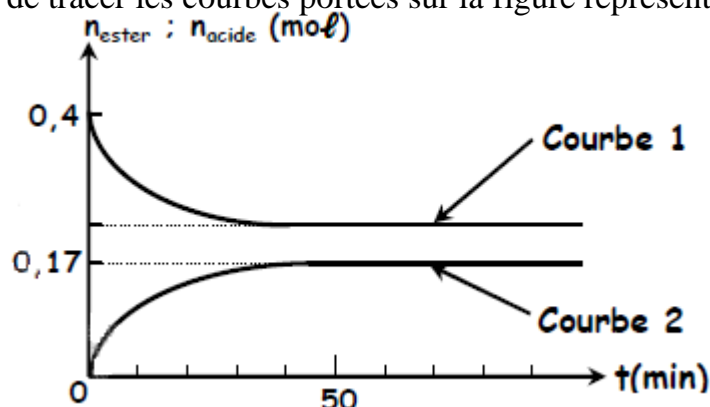


### Exercice N° - 1 -

A une température  $\theta_1$  maintenue constante, on prépare un mélange formé de **0,4 mol** d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et de **a mol** d'éthanol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  ( $a < 0,4 \text{ mol}$ ) en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. A l'aide d'un protocole expérimental approprié, on détermine la quantité d'ester formé  $n_{\text{ester}}$  et la quantité d'acide restant  $n_{\text{acide}}$  à des instants différents. Ceci permet de tracer les courbes portées sur la figure représentée ci-dessous :



1°) Ecrire l'équation de la réaction d'estérification.

2°) Rappeler les **caractéristiques** de cette réaction.

3°) Dresser le tableau descriptif d'évolution de l'avancement de la réaction et déduire la valeur de l'avancement final  $x_f$ .

4°)

a) Sachant que la valeur du taux d'avancement final  $t_f = 0,85$ , déterminer la valeur de l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$  de la réaction et montrer que  $a = 0,2 \text{ mol}$ .

b) Quand dit-on qu'un système se trouve en état d'équilibre dynamique ?

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

c) Montrer que la valeur de la constante **K** d'équilibre relative à la réaction d'estérification est **K = 4,18**.

d) A une température  $\theta_2 > \theta_1$ , la valeur de **K** serait supérieure, inférieure ou égale à **4,18**.

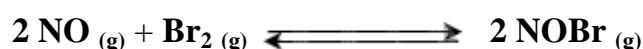
Justifier.

5°) On mélange **0,5 mol** d'acide, **0,5 mol** d'alcool, **1,2 mol** d'ester et **1,2 mol** d'eau.

Déterminer la composition du système lorsque le nouvel état d'équilibre est atteint.

### Exercice N° - 2 -

Dans un récipient de volume **V constant** où l'on a préalablement fait le vide, on introduit **5 mol de monoxyde d'azote NO** et **2 mol de dibrome Br<sub>2</sub>** à la température **T<sub>1</sub>** maintenue constante. Le système évolue selon la réaction représentée par l'équation suivante :



On aboutit à un état d'équilibre caractérisé par un taux d'avancement final  $\tau_{f1} = 0,25$ .

1°)

a) Dresser le tableau descriptif de l'avancement de la réaction étudiée.

b) Déterminer la valeur de l'avancement final  $x_f$ .

c) Déduire la composition du système à l'équilibre.



2°) On ajoute **0,5 mol** de **NO** à ce système en équilibre, le volume et la température étant maintenus constants.

a) Dans quel sens évolue le système ? Justifier la réponse.

b) Déterminer la composition du mélange lorsque le nouvel état d'équilibre est établi caractérisé par un nombre de moles de **NO** égal à **3,5 mol**.

3°) A une température  $T_2 > T_1$ , et sous la même pression, un nouvel état d'équilibre s'établit, caractérisé par un taux d'avancement  $\tau_{f2} > \tau_{f1}$ .

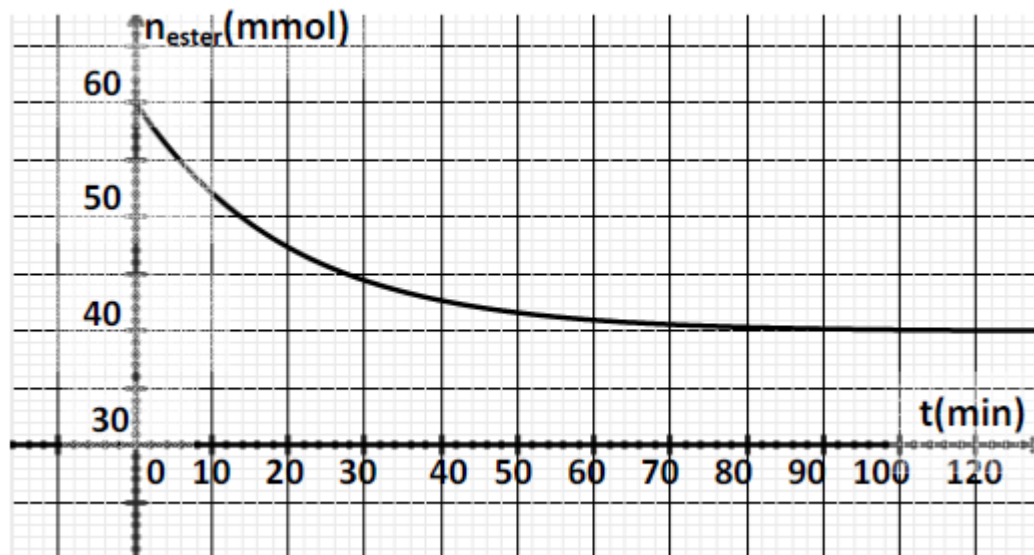
Que peut-on conclure quant au caractère énergétique des deux réactions associées au sens direct et inverse ? Justifier la réponse.

4°) La température étant maintenue constante, quel est l'effet d'une augmentation de pression sur cet équilibre ? Justifier la réponse.

### Exercice N° - 3 -

On réalise un mélange équimolaire de méthanoate d'éthyle (**HCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>**) et d'eau et on le repartit en plusieurs ampoules identiques que l'on ferme et que l'on porte à **150°C**.

L'analyse de ces mélanges réactionnels au cours du temps permet de tracer le graphe  $n_{\text{ester}} = f(t)$  ci-contre :



1- Ecrire l'équation de la réaction en utilisant les formules semi-développées.

2-

a) Dresser un tableau d'évolution du système.

b) Tracer l'allure de la courbe représentant  $n_{\text{acide}} = g(t)$ .

c) Quels caractères de la réaction d'hydrolyse d'un ester mettent en évidence ces deux graphes ?

3. Déterminer le taux d'avancement du système pour **t = 28 min** puis le taux d'avancement final  $\tau_f$  de la réaction.

4. Exprimer la constante d'équilibre relative à la réaction d'hydrolyse de l'ester en fonction de  $\tau_f$ . Calculer sa valeur.

5. On part maintenant d'un mélange renfermant initialement **1 mol** d'ester, **2 mol** d'eau, **2 mol** d'acide et **1 mol** d'alcool ; déterminer :

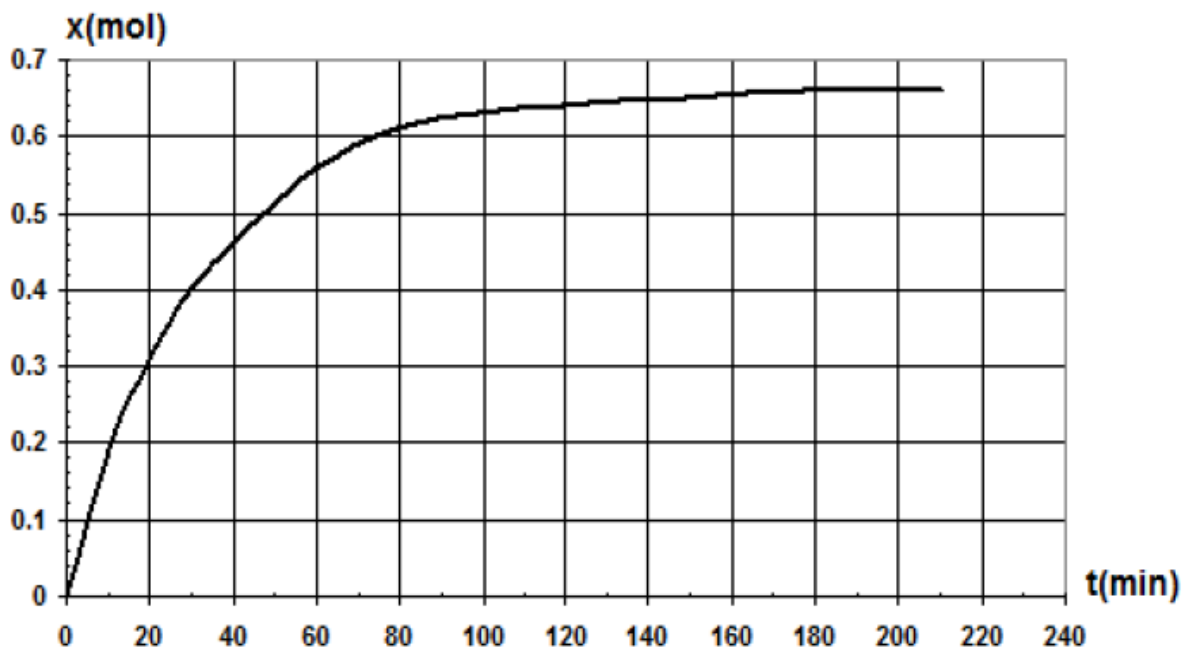
a)  $x'_{f1}$  l'avancement final de la réaction.

b) La composition molaire du mélange à l'équilibre.

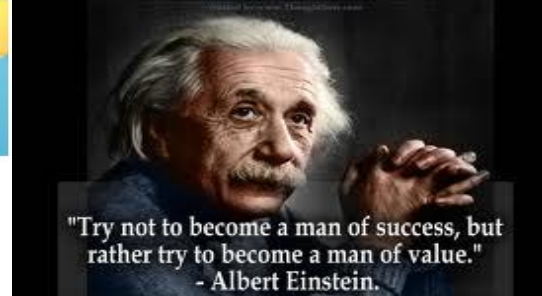
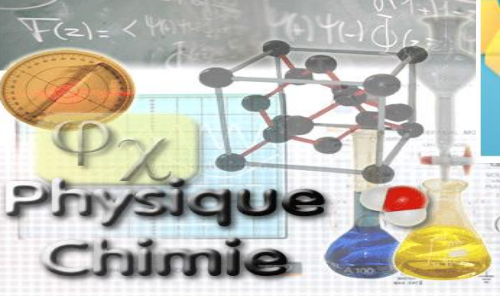


### Exercice N° - 4 -

On réalise la réaction d'hydrolyse de méthanoate d'éthyle  $\text{H-COOC}_2\text{H}_5$  à une température constante de  $50^\circ\text{C}$  en mélangeant dans un ballon, à la date  $t = 0$ , une mole de l'ester et une mole d'eau. On réalise, au cours du temps, des prélèvements de volume  $V = 20 \text{ mL}$  grâce auxquels on déduit par titrage avec une solution de soude la quantité de matière  $n$  d'acide restant dans le mélange. Les résultats ont permis de tracer le graphe, de l'évolution de la quantité de matière d'acide forme au cours du temps. (Voir figure ci-dessous):



- 1°) Ecrire l'équation de la réaction d'hydrolyse notée (1).
- 2°) Faire le schéma du montage permettant de réaliser le titrage de l'acide forme et nommer le matériel utilise.
- 3°)
  - a- Dresser le tableau d'évolution de la réaction (1).
  - b- Quel volume de la solution de soude de concentration  $C_b = 2 \text{ mol.L}^{-1}$  doit-on verser dans le prélèvement a l'équivalence à la date  $t = 20 \text{ min}$ .
- 4°) Déterminer le taux d'avancement final  $\tau_1$  de la transformation et déduire le caractère total ou limite de la réaction (1)
- 5°) Déterminer la valeur de la constante d'équilibre relative a cette réaction.
- 6°) On réalise de nouveau la réaction d'hydrolyse du l'acide méthanoate d'éthyle a la même température de  $50^\circ\text{C}$  en mélangeant, à la date  $t = 0$ , **une mole** de l'ester et deux **moles** d'eau ;
  - a- Déterminer le taux d'avancement final  $\tau_2$  de cette réaction dans ces conditions.
  - b- Quelle conclusion peut-on tirer pour augmenter le taux d'avancement final d'une réaction d'hydrolyse ?



### Exercice N°- 1-

- 1)  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) Les caractéristiques de cette réaction : athermique, limitée et lente.
- 3) Tableau descriptif d'évolution de l'avancement :

Eq. Réaction		$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$					
E.Système	Avancement	Quantités de matière (mol)					
$t = 0$	0	0,4	a		0	0	
$t \neq 0$	x	0,4 - x	a - x		x	x	
$t_f$	$x_f$	0,4 - $x_f$	a - $x_f$		$x_f$	$x_f$	

D'après le tableau  $x_f = n(\text{ester: } \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3)_{\text{final}}$

D'après la courbe 2, croissante, on aura:  $x_f = 0,17 \text{ mol}$ .

4)

a- On a :  $\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}}$  ce qui donne:  $x_{\max} = \frac{x_f}{\tau_f} = \frac{0,17}{0,85}$  soit :  $x_{\max} = 0,2 \text{ mol}$

Pour déterminer a il faut connaître le réactif limitant (en défaut) :

On : dans ce cas les deux réactifs (alcool et acide) pris avec les mêmes coefficients stœchiométriques (1), don le réactif limitant est celui qui lui correspond le minimum nombre de mole, or d'après l'énoncé  $a < 0,4 \text{ mol}$ , par conséquent l'alcool  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$  est le réactif limitant. Ce qui donne  $a - x_{\max} = 0$  d'où:  $a = 0,4 \text{ mol}$ .

b- Si la composition du système alcool, acide, ester et eau) reste inchangeable, alors on dit que le système aboutit à un état d'équilibre.

Composition du mélange lorsque l'équilibre dynamique :

$$\begin{cases} n(\text{ester})_{\text{équi}} = n(\text{eau})_{\text{équi}} = x_{\text{eq}} = 0,17 \text{ mol} \\ n(\text{alcool})_{\text{équi}} = a - x_{\text{eq}} = 0,2 - 0,17 = 0,03 \text{ mol} \\ n(\text{acide})_{\text{équi}} = 0,4 - x_{\text{eq}} = 0,4 - 0,17 = 0,23 \text{ mol} \end{cases}$$

c- La constante d'équilibre K relative à la réaction d'estérification :

$$K = \pi_{\text{éq}} = \frac{[\text{ester}]_{\text{éq}}[\text{eau}]_{\text{éq}}}{[\text{alcool}]_{\text{éq}}[\text{acide}]_{\text{éq}}} = \frac{n(\text{ester})_{\text{éq}}n(\text{eau})_{\text{éq}}}{n(\text{alcool})_{\text{éq}}n(\text{acide})_{\text{éq}}} = \frac{(0,17)^2}{0,23 \times 0,03} = 4, K = 4,18.$$

d- L'une des caractéristiques de la réaction d'éthérification est athermique, donc quelque soit la variation de la température (augmentation ou bien diminution), la constante d'équilibre reste égale à 4,18 (inchangeable).

5) On mélange 0,5 mol d'acide, 0,5 mol d'alcool, 1,2 mol d'ester et 1,2 mol d'eau.

Tout d'abord, il faut préciser le sens d'évolution spontané de la réaction, donc il faut calculer  $\pi$

$\pi = \frac{n(\text{ester})n(\text{eau})}{n(\text{alcool})n(\text{acide})} = \frac{1,2 \times 1,2}{0,5 \times 0,5} = 5,76$  , remarquons que  $\pi < K$  on conclut que le sens inverse (hydrolyse) est possible spontanément.

Eq. Réaction		$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$					
E.Système	Avancement	Quantités de matière (mol)					
$t = 0$	0	0,5	0,5		1,2	1,2	
$t \neq 0$	x	0,5 + x	0,5 + x		1,2 - x	1,2 - x	
$t_{\text{éq}}$	$x_f$	0,5 + $x_{\text{éq}}$	0,5 + $x_{\text{éq}}$		1,2 - $x_{\text{éq}}$	$x_f$	

La constante d'équilibre K reste égale à 4,18 (inchangeable),  $4,18 = \frac{1,2 - x_{\text{éq}}^2}{0,5 + x_{\text{éq}}^2} \leftrightarrow x_{\text{éq}} = 0,06 \text{ mol}$

Composition du système lorsque le nouvel état d'équilibre :

$$\begin{cases} n(\text{ester})_{\text{équi}} = n(\text{eau})_{\text{équi}} = 1,14 \text{ mol} \\ n(\text{alcool})_{\text{équi}} = n(\text{acide})_{\text{équi}} = 0,56 \text{ mol} \end{cases}$$

### Exercice N°- 2-

1)

a- Tableau descriptif d'évolution de l'avancement :

Eq. Réaction		$2 \text{ NO (g)} + \text{Br}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ NOBr (g)}$			
E.Système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
$t = 0$	$0$	$5$	$2$		$0$
$t \neq 0$	$x$	$5 - 2x$	$2 - x$		$2x$
$t_f$	$x_f$	$2 - 2x_f$	$2 - x_f$		$2x_f$

b- Pour déterminer  $x_f$  il faut tout d'abord déterminer  $x_{\text{max}}$  et après on fait recours au taux d'avancement final  $\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} \leftrightarrow x_f = \tau_f \cdot x_{\text{max}}$

Pour identifier le réactif limitant, on procède comme suit,

$$\frac{n(\text{NO})_{\text{initial}}}{2} = 0,25 \text{ mol} \text{ et } \frac{n(\text{Br}_2)_{\text{initial}}}{1} = 2 \text{ mol} \text{ on obtient : } \frac{n(\text{NO})_{\text{initial}}}{2} > \frac{n(\text{Br}_2)_{\text{initial}}}{1} \text{ par conséquent,}$$

$$\text{Br}_2 \text{ est le réactif limitant } \leftrightarrow 2 - x_{\text{max}} = 0 \leftrightarrow x_{\text{max}} = 2 \text{ mol}$$

$$\text{Donc, } x_f = \tau_f \cdot x_{\text{max}} = 0,25 \times 2 \text{ soit : } x_f = 0,5 \text{ mol.}$$

c- Composition du mélange lorsque l'équilibre dynamique :

$$\begin{cases} n(\text{NO})_{\text{équi}} = 4 \text{ mol} \\ n(\text{NOBr})_{\text{équi}} = 1 \text{ mole} \\ n(\text{Br}_2)_{\text{équi}} = 1,5 \text{ mol} \end{cases}$$

2)

a- Sens d'évolution spontanée du système :

On a augmenté  $n(\text{NO})$  ce qui entraîne une augmentation de sa concentration  $[\text{NO}]$  car le volume reste constant, d'après la Loi de modération, le système évolue dans le sens qui tend à diminuer  $[\text{NO}]$ , soit le sens direct est possible.

b-

Eq. Réaction		$2 \text{ NO (g)} + \text{Br}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ NOBr (g)}$			
E.Système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
$t = 0$	$0$	$4 + 0,5$	$1,5$		$1$
$t \neq 0$	$x$	$4,5 - 2x$	$1,5 - x$		$1 + x$
$t_f$	$x_f$	$4,5 - 2x_f$	$1,5 - x_f$		$1 + x_f$

$$\text{Or on a : } n(\text{NO})_{\text{équi}} = 3,5 \text{ mol} = 4,5 - 2x_f \leftrightarrow x_f = 0,5 \text{ mol}$$

Par conséquent:

La composition du mélange lorsque le nouvel état d'équilibre est établi

$$\begin{cases} n(\text{NO})_{\text{équi}} = 3,5 \text{ mol} \\ n(\text{NOBr})_{\text{équi}} = 1,5 \text{ mole} \\ n(\text{Br}_2)_{\text{équi}} = 1 \text{ mol} \end{cases}$$

3)  $T_2 > T_1$  : d'après la Loi de modération, l'augmentation de température, favorise la réaction endothermique.

$\tau_{f2} > \tau_{f1}$  : C'est - à - dire le système est déplacé dans le sens direct.

D'où on aura,  $\begin{cases} \text{sens direct: endothermique} \\ \text{sens inverse: exothermique} \end{cases}$

4) D'après la Loi de modération, toute augmentation de pression déplace le système dans le sens qui tend à diminuer le nombre de mole total des gaz.

$$\text{Avec } n_T(2 \text{ NO (g)} + \text{Br}_2 \text{ (g)})_g = 3 \text{ mol}$$

$$n_T(2 \text{ NOBr (g)})_g = 2 \text{ mol} , \text{ d'où le système évolue dans le sens direct (3 vers 2)}$$

