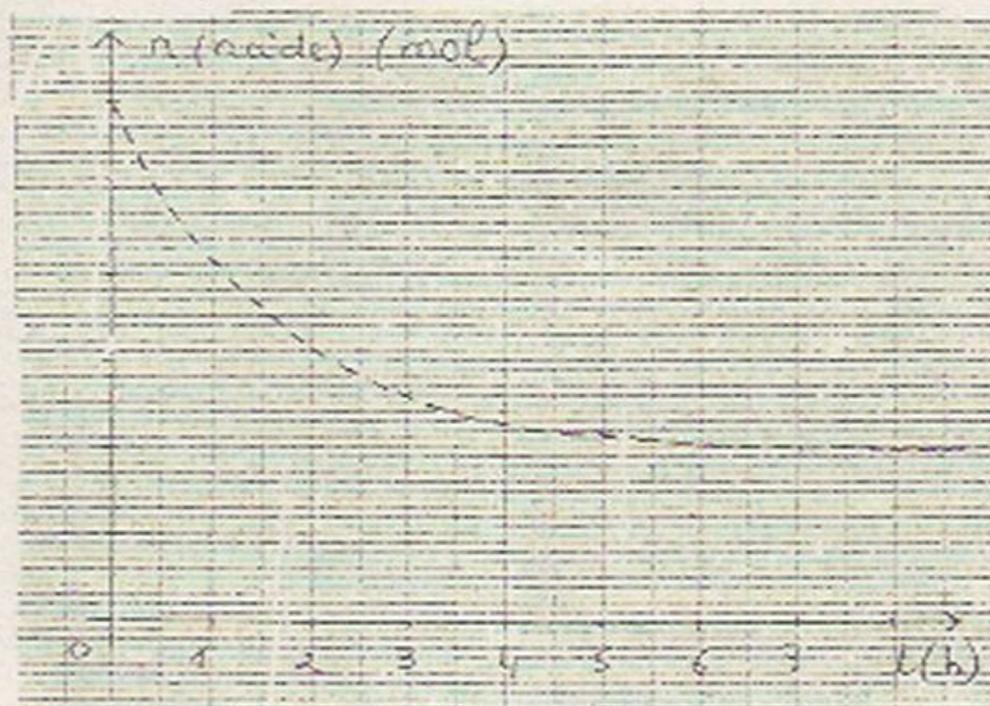


Loi d'action de masse

On étudie la cinétique de la réaction d'estérification de l'éthanol C_2H_5OH par l'acide éthanique CH_3CO_2H . On introduit à la date $t = 0$, n_0 moles d'éthanol et n_0 moles d'acide éthanique dans chacun des erlenmeyers numérotés de 1 jusqu'à 12. On effectue immédiatement les opérations suivantes :

- On dose la quantité d'acide éthanique contenu dans l'erlenmeyer numéro 1 par une solution aqueuse (S_2) de soude $NaOH$ de concentration $C_2 = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de phénophtaléine.
- on place les erlenmeyers numérotés de 2 jusqu'à 12 dans un bain-marie maintenue à la température $80^\circ C$ après avoir surmonté chacun de ces erlenmeyers par un tube capillaire.

A des instants différents, on retire un erlenmeyer du bain-marie. On ajoute à son contenu de l'eau glacée et on dose l'acide restant par la même solution basique (S_2) en présence de phénophtaléine. Les dosages effectués à différents instants ont permis de tracer la courbe représentant les variations en fonction du temps t de la quantité de matière de l'acide éthanique restant.



- a. Quel est le rôle du tube capillaire.
b. Quelle observation faite à l'œil nu, nous permet de savoir que le dosage est terminé et qu'il faut mettre fin à l'ajout de la solution (S_2).
- a. En exploitant la courbe, montrer que le taux d'avancement final τ_f de la réaction étudiée est égal à $2/3$.
b. Exprimer la constante d'équilibre relative à la réaction d'estérification étudiée en fonction de τ_f . Montrer que sa valeur est égale à 4 à $80^\circ C$.
c. Préciser en le justifiant, si à $20^\circ C$ la valeur de K serait supérieure, égale ou inférieure à 4.

3. Les volumes de la solution (S_B) nécessaires au dosage de l'acide éthanique à $t = 0$ et à la fin de la réaction sont respectivement V_0 et V_f .

a. Quelle est la valeur de V_f sachant que $V_0 = 20\text{ml}$.

b. Déterminer la valeur de la vitesse moyenne de la réaction étudiée entre les dates $t_1 = 1,5\text{h}$ et $t_2 = 3\text{h}$.

4. L'un des erlenmeyers précédents est retiré du bain-marie à un instant de date t_3 sans lui ajouter de l'eau glacée. Il contient à cet instant : $4,5 \cdot 10^{-3}$ mol d'acide, $7,5 \cdot 10^{-3}$ mol d'eau.

a. Pour que les quantités d'alcool, d'acide et d'ester restent inchangées et égales respectivement à $4,5 \cdot 10^{-3}$ mol, $4,5 \cdot 10^{-3}$ mol et $7,5 \cdot 10^{-3}$ mol, préciser en le justifiant, si à cette date on doit :

- ajouter un volume d'eau à 80°C .

- ou extraire par un moyen approprié une partie de l'eau formée au cours de la réaction d'estérification.

b. Déterminer alors le volume d'eau qu'il faudrait ajouter ou extraire de cet erlenmeyer instantanément à cette date.

On donne : masse volumique de l'eau = $1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$;

masse molaire moléculaire de l'eau = $18\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

On réalise la réaction d'estérification entre l'acide éthanóique et l'éthanol dans une série de tubes à essais équipés de tubes capillaires (ou tubes effilés). On introduit dans chaque tube n moles d'acide, n moles d'alcool et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. A l'instant de date $t = 0s$, on place les tubes dans un bain marie porté à $60\text{ }^\circ\text{C}$. A des instants de dates différentes on retire l'un de ces tubes et on le refroidit par l'eau glacée puis on dose l'acide présent par une solution aqueuse de soude de concentration molaire $C_B = 2\text{ mol.L}^{-1}$ en présence de phénolphtaléine. Ceci permet de tracer la courbe de variations du nombre de moles d'acide présent en fonction du temps.

- 1) a) Ecrire l'équation de la réaction étudiée.
- b) Préciser le rôle de l'acide sulfurique concentré et des tubes effilés.
- c) Relever du graphique deux propriétés caractéristiques de la réaction d'estérification. Justifier la réponse.

d) Calculer le volume d'acide éthanóique utilisé dans l'expérience.

On donne : $d_{\text{acide}} = 1,05$; $M_M = 1\text{ g.mol}^{-1}$; $M_O = 16\text{ g.mol}^{-1}$; $M_C = 12\text{ g.mol}^{-1}$;
 $\rho_{\text{eau}} = 1\text{ g.cm}^{-3}$.

- 2) a) Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
- b) Déterminer le taux d'avancement final τ_F de la réaction. Conclure.
- c) Calculer le volume de soude nécessaire pour doser l'acide restant à l'état final.
- 3) a) Définir l'état d'équilibre chimique dynamique.
- b) Déterminer, à $60\text{ }^\circ\text{C}$, la valeur de la constante d'équilibre K associée à cette réaction d'estérification.

Préciser, en justifiant, comment évolue cette constante d'équilibre à $20\text{ }^\circ\text{C}$.

- 4) On mélange $0,4$ mol d'acide avec (a) mol d'alcool ($a < 0,4$ mol). Soit τ_F le taux d'avancement final de la réaction.

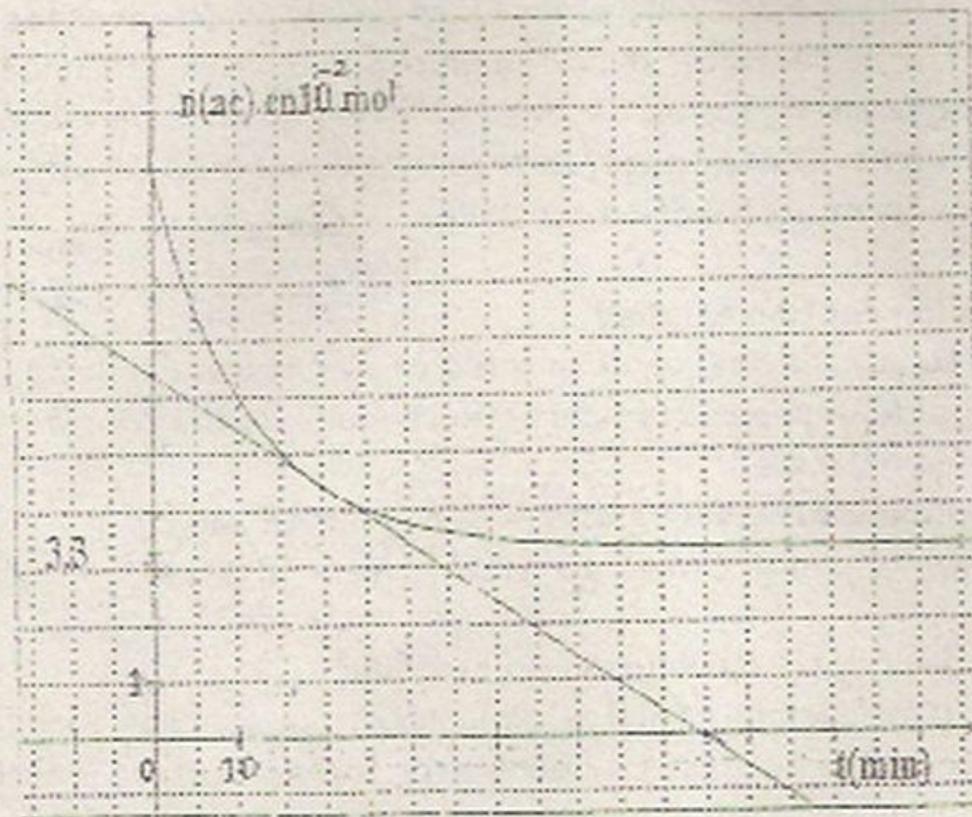
a) Exprimer la constante d'équilibre K en fonction de τ_F et a .

Sachant que $K = 4$, Calculer la valeur de a pour que τ_F soit égal à $0,85$.

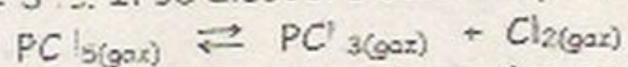
b) Comment procéder expérimentalement pour augmenter la valeur de τ_F .

- 5) Etablir l'expression de la vitesse instantanée en fonction du nombre de moles d'acide présent.

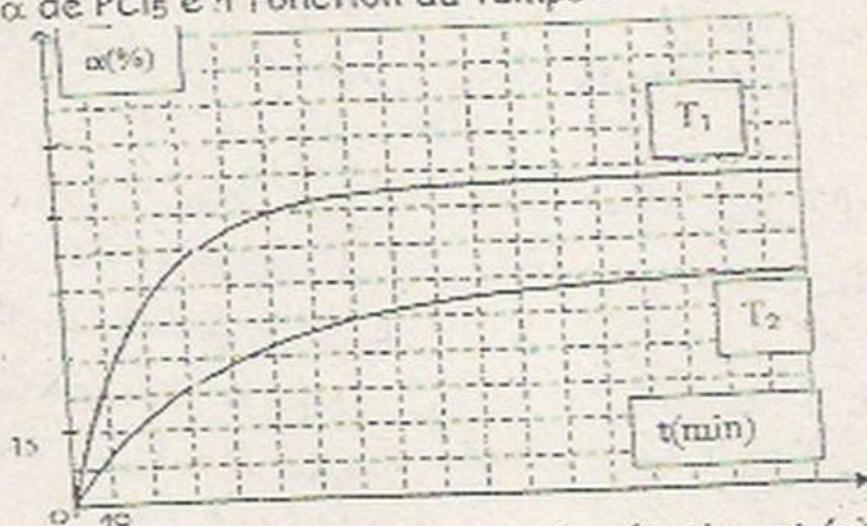
Déduire sa valeur à la date $t_1 = 20\text{ min}$.



Pour la même composition initiale du mélange et à deux températures T_1 et T_2 , on introduit α mol de pentachlorure de phosphore PCl_5 dans une enceinte fermée de volume $V = 3$ L. Il se dissocie selon l'équation :



On donne le graphe suivant qui représente la courbe de variation du pourcentage de dissociation α de PCl_5 en fonction du temps :



- 1) Etablir en fonction de l'avancement x de la réaction et α l'expression de α à une date $t > 0$.
- 2) En utilisant le graphe :
 - a) Comparer les températures T_1 et T_2 . Justifier la réponse.
 - b) Montrer que la réaction de dissociation de PCl_5 est endothermique.
- 3) On considère la courbe qui correspond à la température T_1 . Lorsque l'équilibre est atteint le nombre de moles total gazeux est $n = 1,65 \cdot 10^{-2}$ mol.
 - a) Déterminer la valeur de α .
 - b) A l'équilibre, on varie la pression à température constante. Après un certain temps et lorsque le nouvel état d'équilibre est atteint, le nombre de moles total gazeux est $n' = 1,8 \cdot 10^{-2}$ mol. En faisant appel à la loi de modération, dire en le justifiant si on a augmenté ou diminué la pression.
- 4) Soit la courbe qui correspond à la température T_2 .

A l'équilibre (équilibre 2), on varie la quantité de matière de dichlore (Cl_2) de 10^{-3} mol (la pression est pratiquement constante). Suite à cette perturbation, le pourcentage de dissociation de PCl_5 depuis l'état initial est 30% lorsque l'équilibre 3 est établi.

 - a) Préciser le sens dans le quel s'est déplacé le système suite à cette perturbation.
 - b) Préciser si on a ajouté ou diminuer le dichlore.

Série Chimie N°4

Loi d'action de masse. Loi de modération

L.N

Exercice 1 : La dissociation du peroxyde d'azote N_2O_4 aboutit à l'équilibre gazeux :



1) On part de 0,2 mol de N_2O_4 . Le coefficient de dissociation de ce gaz est $\alpha = 18,5\%$ à la température $T = 27^\circ C$ et à la pression $P = 1 \text{ atm}$. ($V = 5 \text{ L}$). Calculer l'avancement final de la réaction et déduire la valeur de la constante d'équilibre K de la dissociation.

2) Si on augmente la température à la même pression P , le coefficient de dissociation devient $\alpha' = 53\%$. La dissociation de N_2O_4 est-elle exothermique ou endothermique ? Comment varie K ?

3) On fait varier la pression en maintenant la température constante ($T = 27^\circ C$). Le coefficient de dissociation devient $\alpha'' = 10\%$. Préciser si on a augmenté ou diminué la pression ? Quel est l'effet de cette variation sur K ?

4) Dans une deuxième expérience, on introduit 0,3 mol de NO_2 . A l'équilibre dynamique, le récipient renferme 0,18 mol de gaz. N_2O_4 est un gaz incolore et NO_2 est un gaz jaune brun.

a) Calculer le taux d'avancement final τ_f de la réaction.

b) Quel est l'effet de l'augmentation de la pression du mélange, à température constante, sur la couleur du mélange, sur la valeur de τ_f et sur la valeur de K ?

Exercice 2

On réalise la synthèse de l'ammoniac NH_3 en partant de a mol de N_2 et b mol de H_2 .

1) A $T = 200^\circ C$ et $P = 1 \text{ atm}$, on obtient un mélange gazeux, contenant n mol de NH_3 .

a) Dresser le tableau d'évolution du système.

b) Déterminer la composition du mélange à l'équilibre si $a = 2 \text{ mol}$, $b = 3 \text{ mol}$ et $n = 0,6 \text{ mol}$.

c) Calculer le taux d'avancement final τ_f de la réaction et le pourcentage molaire ρ de NH_3 dans le mélange.

2) A $T = 300^\circ C$ et à la pression P , le pourcentage molaire devient $\rho' = 10\%$.

a) Préciser, en le justifiant, si la synthèse est exothermique ou endothermique ?

b) Déterminer le nouveau taux d'avancement final τ_f' de la réaction.

3) Comment varie la quantité d'ammoniac dans le mélange à l'équilibre chimique si :

a) On ajoute du diazote dans le mélange en maintenant la température et le volume constant.

b) On fait augmenter le volume du mélange en maintenant la température constante.

Exercice 3

Dans une enceinte de volume 32 L., on introduit 0,5 mol de trioxyde de soufre SO_3 . Il s'établit l'équilibre gazeux suivant : $2SO_{3(g)} \rightleftharpoons 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$

A l'équilibre le mélange contient 0,1 mol de O_2 .

1) Calculer les quantités de SO_2 et SO_3 à l'équilibre. Déduire le taux d'avancement final τ_f de la réaction.

2) On introduit dans l'enceinte vide, 0,5 mol de SO_3 et 0,8 mol de SO_2 . Le taux d'avancement final devient 15%.

a) Expliquer pour quoi τ_f a diminué.

b) Calculer la molarité de chaque gaz à l'équilibre

3) Si on abaisse la température à pression constante, la quantité de O_2 dans le mélange diminue. Quel est alors le caractère énergétique de la décomposition de SO_3 ? Comment varie la constante K ?

4) Comment varie la quantité de O_2 dans le mélange à l'équilibre si on abaisse la pression à température constante ? Comment varie K ?

Exercice 1: On peut caractériser les ions fer (III) par la coloration rouge sang de l'ion $FeSCN^{2+}$ que l'on obtient lorsqu'on ajoute une solution de thiocyanate de potassium KSCN à une solution d'ion fer III.

- 1) Ecrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation.
- 2) Exprimer la constante d'équilibre K associée à cette équation.
- 3) On ajoute à 100 mL d'une solution de $FeCl_3$ de concentration molaire $C = 0,01 mol.L^{-1}$, 1 mmol d'ions SCN^{-} (aq) (sans variation sensible du volume). Déterminer la quantité d'ion Fe^{3+} dans la solution à l'état d'équilibre sachant que $K = 160$.

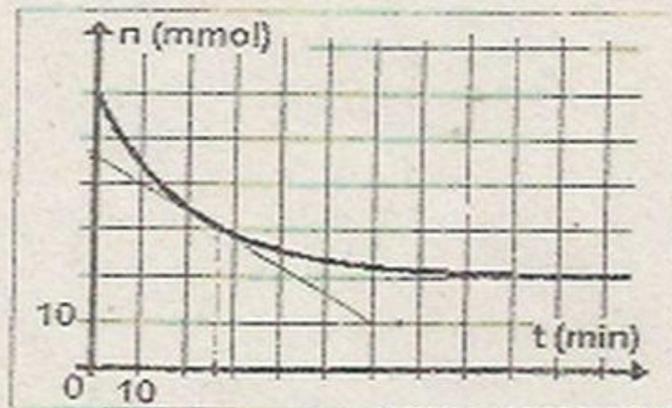
Exercice 2: On étudie la réaction en solution aqueuse à $37^{\circ}C$: $ATP^{4-}(aq) + AMP^{2-}(aq) \rightleftharpoons 2 ADP^{3-}(aq)$ de constante d'équilibre $K = 25$. (AMP : adénosine monophosphate, D : di et T : tri).

- 1) On part d'un mélange équimolaire d'ions ATP^{4-} et AMP^{2-} . Calculer le taux d'avancement final de la réaction.
- 2) On considère que le mélange réactionnel contient initialement uniquement de l' ADP^{3-} de concentration $1,40 \cdot 10^{-2} mol.L^{-1}$. Déterminer les concentrations des 3 espèces à l'état d'équilibre.
- 3) A ce système en équilibre, on ajoute $1,50 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1}$ de ATP^{4-} et $1,50 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1}$ de ADP^{3-} .
 - a) Dans quel sens, ce système va-t-il évoluer ?
 - b) Déterminer les concentrations des 3 espèces chimiques au nouvel état d'équilibre.

Exercice 3: On réalise l'estérification du méthanol par l'acide propanoïque.

- 1) Ecrire l'équation de la réaction d'estérification et donner sa fonction π des concentrations.
- 2) On mélange 0,6 mol de l'acide (de densité $d_1 = 1,05$) et 0,6 mol de l'alcool (de densité $d_2 = 0,8$) en présence d'acide sulfurique H_2SO_4 . Quel volume de chacun des réactifs doit-on prendre ? On donne (en $g.mol^{-1}$) : $H = 1$; $C = 12$ et $O = 16$.
- 3) On divise ce mélange en plusieurs prélèvements identiques dans des tubes à essai qu'on fait sceller, puis placer, à une date $t_0 = 0$, dans un bain marie bouillant. Après un temps t , on prend l'un des tubes, on lui ajoute de l'eau glacée et 2 gouttes de phénolphtaléine, puis on dose l'acide restant par une solution de soude de concentration C_B . Soit V_B le volume de soude ajouté à l'équivalence.
 - a) Préciser le rôle de l'acide sulfurique, de l'eau glacée et de la phénolphtaléine.
 - b) Ecrire l'équation de la réaction de dosage de l'acide propanoïque.
 - c) Soit V_{B0} le volume de soude ajouté pour le dosage fait à $t_0 = 0$. Exprimer la quantité x d'acide réagi à la date t , en fonction de C_B , V_B et V_{B0} .

- 4) On donne la courbe $n = f(t)$ avec n la quantité d'acide restant.
 - a) Quels caractères de l'estérification sont mis en évidence par cette courbe ? Expliquer.
 - b) Déterminer les quantités initiales des réactifs. Dresser le tableau d'évolution du système.
 - c) Calculer le taux d'avancement final de la réaction.
 - d) A quelle date, a-t-on un taux d'avancement de 50%. Calculer la vitesse de la réaction à cette date.
 - e) Calculer la constante d'équilibre K de l'estérification.



- 5) On mélange, dans une 2^{ème} expérience, 0,5 mol d'acide et 0,3 mol d'alcool.
 - a) Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique.
 - b) Quel est le taux d'avancement final τ_f de la réaction.
- 6) On mélange n_0 mol d'acide avec 0,3 mol de cet alcool. Calculer n_0 pour avoir $\tau_f = 0,95$.

Exercice 4: Pour réaliser l'hydrolyse de l'éthanoate de méthyle, on mélange 1,5 mol de cet ester avec 1 mol d'eau.

- 1) Ecrire l'équation de l'hydrolyse et donner les noms des produits formés.
- 2) Dresser le tableau d'évolution du système. Calculer l'avancement maximal x_m de la réaction.
- 3) Lorsque l'équilibre est atteint, on prélève le vingtième du volume du mélange et on dose l'acide formé par une solution de soude de concentration $C_B = 2 mol.L^{-1}$. Le volume de soude ajouté à l'équivalence est $V_B = 10,1 mL$. Calculer le taux d'avancement final de la réaction d'hydrolyse.
- 4) a) Donner la composition du système à l'équilibre dynamique.
 b) Quel est le pourcentage d'ester hydrolysé à la fin de la réaction ?
 c) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction d'hydrolyse.
- 5) Calculer l'avancement x lorsque la fonction des concentrations de la réaction est $\alpha = 0,1$.
- 6) On mélange 1 mol d'ester, 1 mol d'eau, 1 mol d'acide et 1 mol d'alcool. Qu'obtient-on à l'équilibre ?