

# Chapitre 1

## NOTION “D’ÉQUILIBRE CHIMIQUE”

### OBJECTIFS

- 1/ Déterminer expérimentalement l'avancement d'une réaction.
- 2/ Calculer l'avancement d'une réaction.
- 3/ Dresser le tableau descriptif d'évolution d'un système chimique.
- 4/ Déterminer expérimentalement l'avancement final d'une réaction
- 5/ Calculer le taux d'avancement final d'une réaction
- 6/ Déterminer le caractère total ou limité d'une réaction
- 7/ Reconnaître les réactions totales et les réactions limitées
- 8/ Reconnaître un système en état d'équilibre chimique.

### PRÉREQUIS

- \* Représentation d'un couple oxydant/réducteur par son symbole ou par son équation formelle.
- \* Ecriture correcte d'une équation chimique.
- \* Détermination d'une quantité de matière à l'aide d'une réaction chimique.
- \* Détermination d'une quantité de matière par mesure d'une grandeur physique.
- \* réaction d'estérification (cours de 3ème A)
- \* réactif limitant et réactif en excès

### PLAN

- I- Avancement d'une réaction chimique
- II- Avancement final et avancement maximal d'une réaction chimique
- III- Taux d'avancement final d'une réaction
- IV- Définition d'un état d'équilibré
- V- interprétation microscopique de l'équilibre chimique



Les fleurs de jasmins (gras), connues pour l'essence de jasmin qui renferme l'éthanoate de benzyle, sont utilisées en parfumerie ou en ornementation.

*Comment peut-on synthétiser cet ester ? La réaction de formation de cet ester est-elle totale ? Sinon comment peut-on améliorer le taux d'avancement maximal de cette réaction ?*

## I. NOTION D'AVANCEMENT

Dans ce qui suit on s'intéressera à l'évolution de systèmes chimiques sièges de transformations chimiques modélisées chacune par une réaction chimique. Chaque réaction chimique est symbolisée par une équation, écrite dans le sens d'évolution du système, du type :



Cette réaction chimique fait toujours intervenir les mêmes proportions de quantités de matière des réactifs (A et B) et des produits (C et D). Cette propriété s'appelle **la stœchiométrie**.

Dans l'équation chimique, la stœchiométrie est ajustée à l'aide de nombres (a, b, c et d) appelés **coefficients stœchiométriques**.

## I.1. Avancement d'une réaction chimique

### I.1.a) Définition

On dit que **la réaction a marché (ou a avancé) une fois** depuis l'état initial, si  $a$  moles de A et  $b$  moles de B ont disparu et  $c$  moles de C et  $d$  moles de D sont apparues. On dit encore que les réactifs ont disparu et les produits sont apparus en **quantités stœchiométriques**.

**L'avancement d'une réaction**, noté  $x$ , est le nombre de fois que la réaction a marché depuis l'état initial.

L'avancement  $x$  d'une réaction est une grandeur qui s'exprime en mole.

Si les constituants du système chimique constituent une seule phase et si la transformation se produit à volume  $V$  constant, il est commode de définir l'avancement volumique  $y$  qui est égal au quotient de l'avancement  $x$  exprimé en mole par le volume de la solution exprimé en litre :

$$y = \frac{x}{V} .$$

L'avancement volumique s'exprime en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

### I.1.b) Tableau descriptif d'évolution d'un système

Le tableau descriptif d'évolution du système chimique précédent, ne renfermant initialement que les réactifs A et B, est :

Equation de la réaction		$a A + b B \rightarrow c C + d D$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
initial	0	$n_i(A)$	$n_i(B)$	0	0
intermédiaire	$x$	$n_i(A) - a.x$	$n_i(B) - b.x$	$c.x$	$d.x$
final	$x_f$	$n_i(A) - a.x_f$	$n_i(B) - b.x_f$	$c.x_f$	$d.x_f$

Si on désigne par  $n(A)$ ,  $n(B)$ ,  $n(C)$  et  $n(D)$  respectivement les quantités de matière de A, B, C et D à un instant  $t$ , l'avancement  $x$  est alors :

$$x = \frac{n_i(A) - n(A)}{a} = \frac{n_i(B) - n(B)}{b} = \frac{n(C)}{c} = \frac{n(D)}{d} .$$

L'avancement  $x$  est une grandeur qui permet de suivre l'évolution des quantités de matière des entités chimiques présentes à chaque instant dans un système. Il n'est pas lié spécifiquement à l'une des entités chimiques du système en évolution, mais il caractérise globalement une réaction chimique.

### Remarque

Un réactif prenant part à une réaction chimique est dit **réactif limitant** de cette réaction si sa quantité de matière devient nulle à l'état final.

## Exercice d'entraînement

### Énoncé

Dans un erlenmeyer contenant 20 mL d'une solution aqueuse  $2,0 \cdot 10^{-2}$  M d'eau oxygénée  $H_2O_2$ , on ajoute 40 mL d'une solution aqueuse acidifiée  $5 \cdot 10^{-2}$  M d'iodure de potassium KI.

1. Décrire qualitativement la transformation qui se produit dans l'erlenmeyer.
2. Écrire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction modélisant cette transformation.
3. Pourquoi est-il nécessaire de travailler en milieu acide ?
4. Réaliser un bilan de matière à l'état final de  $H_2O_2$ ,  $I_2$  et  $I^-$ , en utilisant le tableau descriptif d'évolution du système chimique, sachant que la réaction est totale.

### Solution

1. Dans l'erlenmeyer, une coloration brune apparaît dans la solution qui devient de plus en plus foncée au cours du temps. Elle est due à la formation de diiode en solution aqueuse.

2. Les couples redox mis en jeu sont :  $H_2O_2 / H_2O$  et  $I_2 / I^-$ .

L'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction modélisant la transformation s'écrit :



3. Il est nécessaire de travailler en milieu acide car la transformation fait intervenir les ions  $H_3O^+$  comme réactif.

4.

Equation de la réaction		$H_2O_2 + 2 I^- + 2 H_3O^+ \rightarrow 4 H_2O + I_2$				
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
initial	0	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	-	-	0
intermédiaire	x	$4 \cdot 10^{-4} - x$	$2 \cdot 10^{-3} - 2x$	-	-	x
final	$x_f$	$4 \cdot 10^{-4} - x_f$	$2 \cdot 10^{-3} - 2x_f$	-	-	$x_f$

L'avancement  $x$  de la réaction d'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène augmente au cours du temps tel que :

$4 \cdot 10^{-4} - x \geq 0$  et  $2 \cdot 10^{-3} - 2x \geq 0$  ; soit :  $x \leq 4 \cdot 10^{-4}$  mol, et comme la transformation est totale, alors :  $x_f = 4 \cdot 10^{-4}$  mol.

D'où :  $n_f(H_2O_2) = 4 \cdot 10^{-4} - x_f = 0$  mol ;

$n_f(I^-) = 2 \cdot 10^{-3} - 2x_f = 1,2 \cdot 10^{-3}$  mol ;

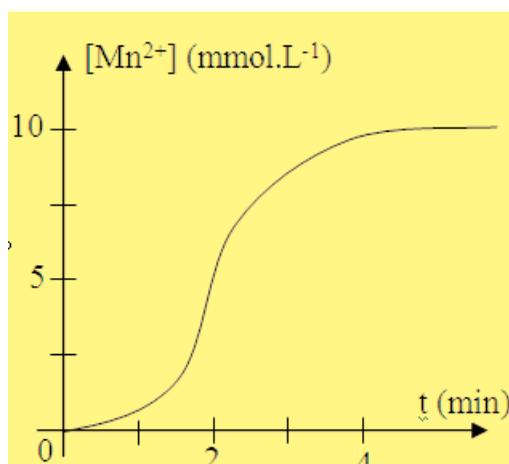
$n_f(I_2) = x_f = 4 \cdot 10^{-4}$  mol.

Le réactif  $H_2O_2$  disparaît sans que  $I^-$  ne soit consommé totalement.  $H_2O_2$  est donc le réactif limitant de cette réaction.

# EXERCICE RESOLU

## Enoncé

On étudie l'évolution, au cours du temps, d'un mélange de volume  $V_1 = 50 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse acidifiée ( $S_1$ ) de permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  de concentration molaire  $C_1$  et de volume  $V_2 = 50 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse ( $S_2$ ) d'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  de concentration molaire  $C_2 = 0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ . La courbe ci-contre représente la variation de la concentration des ions manganèse  $\text{Mn}^{2+}$  au cours du temps.



1. Etablir l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se produit dans ce système sachant que les couples rédox mis en jeu sont :  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  et  $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .
2. Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
3. L'un des deux réactifs  $\text{MnO}_4^-$  ou  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  est le réactif limitant. Préciser lequel et déduire la valeur de  $C_1$ .

## Solution

METHODE ET CONSEILS DE RESOLUTION		SOLUTION					
– Pour trouver l'équation bilan d'une réaction d'oxydoréduction commencer par écrire les deux équations formelles des deux couples rédox mis en jeu.		<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math display="block">\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O}</math> <math display="block">\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-</math> <math display="block">2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 14 \text{H}_2\text{O}</math> </li> <li>2.</li> </ol>					
<b>Equation de la réaction</b>		$2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 14 \text{H}_2\text{O}$					
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)					
initial	0	$C_1V_1$	$C_2V_2$	-	0	0	-
intermédiaire	x	$C_1V_1 - 2x$	$C_2V_2 - 5x$	-	2x	10x	-
final	$x_f$	$C_1V_1 - 2x_f$	$C_2V_2 - 5x_f$	-	$2x_f$	$10x_f$	-

– L'eau est le solvant et la solution est acidifiée :  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont introduits en large excès. Il est donc inutile de faire figurer leur quantité de matière dans le tableau descriptif.

– Utiliser correctement la définition de la concentration molaire.

3.

A l'état final, on a :

$$\begin{aligned}n_f(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= C_2 V_2 - 5x_f \\ &= 0,06 \times 50 \cdot 10^{-3} - 5 \times 0,5 \cdot 10^{-3} \\ &= 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}\end{aligned}$$

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  n'a pas réagi totalement; donc  $\text{MnO}_4^-$  est le réactif limitant; d'où :  $C_1 V_1 - 2x_f = 0$  mol, et par suite :

$$C_1 = \frac{2x_f}{V_1} = \frac{10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}.$$

## II- AVANCEMENT MAXIMAL D'UNE REACTION

### II-1/ Définition

L'avancement maximal d'une réaction chimique, noté  $x_{\max}$ , est la valeur de son avancement final  $x_f$  si le système chimique où elle se déroule évolue jusqu'à la disparition du réactif limitant.

### II-2/ Activité

1- Soit le système ( $S_1$ ) contenant 0,2 mol de fer solide et 0,6 L de dioxygène. Calculer l'avancement maximal de la réaction symbolisée par :  $2 Fe_{(sd)} + O_{2(g)} \rightarrow 2 FeO_{(sd)}$ .

2- Soit le système ( $S_2$ ) contenant 2,8 g de fer solide et 0,06 mol de dioxygène. Calculer l'avancement maximal de la réaction symbolisée par :  $4 Fe_{(sd)} + 3 O_{2(g)} \rightarrow 2 Fe_2O_{3(sd)}$ .

On donne :  $M_{Fe} = 56 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Le volume molaire des gaz est égal à  $24 \text{ L.mol}^{-1}$  dans les conditions de l'expérience.

### II-3/ Solution

#### Cas du système ( $S_1$ )

La quantité de dioxygène est :

$$n_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_M} = \frac{0,6}{24} = 0,025 \text{ mol.}$$

Dressons le tableau descriptif d'évolution du système ( $S_1$ ).

Equation chimique de la réaction		2 Fe + O <sub>2</sub> → 2 FeO		
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)		
initial	0	0,2	0,025	0
final	$x_f$	$0,2 - 2 x_f$	$0,025 - x_f$	$2 x_f$

Le dioxygène est le réactif limitant, l'avancement maximal de la réaction est :

$$x_{\max} = 0,025 \text{ mol.}$$

#### Cas du système ( $S_2$ )

La quantité de fer est :

$$n_{Fe} = \frac{m_{Fe}}{M_{Fe}} = \frac{2,8}{56} = 0,05 \text{ mol.}$$

Dressons le tableau descriptif d'évolution du système ( $S_2$ ).

Equation chimique de la réaction		$4 \text{ Fe} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$		
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)		
initial	0	0,05	0,06	0
final	$x_f$	$0,05 - 4 x_f$	$0,06 - 3 x_f$	$2 x_f$

Le fer est le réactif limitant, l'avancement maximal de la réaction est :

$$x_{\max} = \frac{0,05}{4} = 0,0125 \text{ mol.}$$

### III- REACTIONS TOTALES ET REACTIONS LIMITEES

#### III-1/ Etude de l'estérification avec des mélanges équimolaires d'acide et d'alcool

##### III-1-a/ Activité

Réaliser les activités de la fiche expérimentale.

##### III-1-b/ Interprétation

La réaction de l'éthanol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  avec l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  donne de l'eau et l'ester de formule  $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ . L'équation chimique de la réaction observée est :



Cette réaction est appelée réaction **d'estérification** car l'un de ses produits est un ester. Elle n'est pas instantanée car la quantité d'acide éthanoïque diminue progressivement au cours du temps. Il s'agit d'une réaction lente.

Afin de déterminer les quantités de matière initiales des réactifs on utilise l'expression de définition de la densité:

$$d_{\text{acide}} = \frac{\rho_{\text{acide}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

on peut écrire :

$$d_{\text{acide}} = \frac{m_{\text{un litre d'acide}}}{m_{\text{un litre d'eau}}}$$

d'où :  $m_{\text{un litre d'acide}} = d_{\text{acide}} \cdot m_{\text{un litre d'eau}} = 1,05 \cdot 10^3 = 1050 \text{ g.}$

La quantité d'acide contenu dans un litre d'acide pur est :

$$n_{\text{acide}} = \frac{m_{\text{acide}}}{M_{\text{acide}}} = \frac{1050}{60} = 17,5 \text{ mol.}$$

La quantité d'acide contenu dans un volume de 32,3 mL de mélange réalisé au cours de l'activité expérimentale est égale à :

$$n_{\text{acide}} = \frac{16,0 \times 17,5}{10^3} = 28,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Donc dans 2 mL de mélange (dans chaque tube à essai) on a :

$$n_{\text{acide}} = \frac{28 \times 10^{-2} \times 2}{32,3} = 17,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Un raisonnement similaire nous permet de calculer la quantité d'alcool contenu dans 2 mL de mélange :

$$n_{\text{alcool}} = \frac{16,3 \times 790 \times 2}{32,3 \times 46 \times 10^3} = 17,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

En conséquence, on a :  $n(\text{Acide})_0 = n(\text{Alcool})_0 = 17,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$

En utilisant le tableau descriptif d'évolution du système, on peut donner sa composition molaire à l'état initial et à l'état final :

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{HOCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	$17,3 \cdot 10^{-3}$	$17,3 \cdot 10^{-3}$	0	0
intermédiaire	x	$17,3 \cdot 10^{-3} - x$	$17,3 \cdot 10^{-3} - x$	x	x
final	$x_f$	$17,3 \cdot 10^{-3} - x_f$	$17,3 \cdot 10^{-3} - x_f$	$x_f$	$x_f$

La quantité d'acide qui n'a pas réagi à chaque instant est déterminée au moyen d'un dosage par la soude. Au moment du dosage, on a ajouté de l'eau distillée glacée pour ralentir fortement la réaction d'estérification car celle-ci est très lente à la température ambiante.

Compte tenu du volume  $V_{B_0}$  de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire  $C_B$  ajouté pour atteindre l'équivalence dans le dosage du contenu du tube N°0 et du volume  $V_B$  de la solution de soude ayant servi au dosage de la quantité d'acide présente à l'instant  $t$  dans chacun des autres tubes, la quantité d'acide éthanoïque transformée est :

$$n(\text{acide})_{\text{disparu}} = (V_{B_0} - V_B) \cdot C_B = x$$

Les résultats de l'activité expérimentale sont consignés dans le tableau 1. Ils permettent de calculer la quantité d'acide restante à chaque instant  $t$  (tab. 2) et l'avancement  $x$  de la réaction (tab. 3) :

**Tableau 1** Résultats des dosages de l'acide par la soude

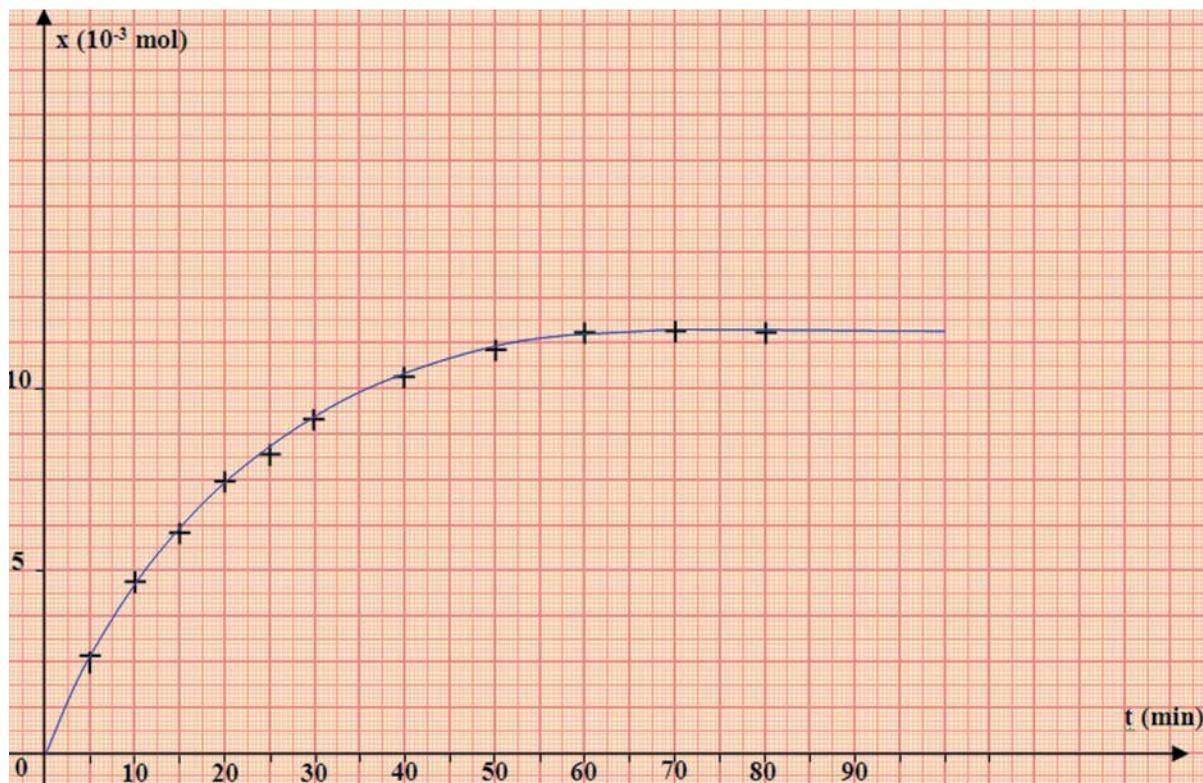
Tubes n°	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80
$V_{\text{NaOH}}$ (mL)	17,3	14,8	12,7	11,3	9,9	9,1	8,2	7,1	6,4	5,8	5,8	5,8

**Tableau 2.** Quantité d'acide restante à chaque instant

Tubes n°	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80
$n(\text{CH}_3\text{COOH})$ (mmol)	17,3	14,8	12,7	11,30	9,9	9,1	8,2	7,1	6,4	5,8	5,8	5,8

**Tableau 3.** Avancement de la réaction au cours du temps

Tubes n°	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80
$x$ (mmol)	0	2,5	4,6	6,0	7,4	8,2	9,1	10,2	10,9	11,5	11,5	11,5



**Figure 2.** Variation de l'avancement de la réaction d'estérification entre l'acide éthanóique et l'éthanol au cours du temps

La courbe qui donne la variation de l'avancement de la réaction au cours du temps (**fig.2**) montre que  $x$  tend vers une limite au bout d'une soixantaine de minutes environ. A partir de ce temps la composition du système ne change plus. La réaction **(2)** s'arrête, le système n'évolue plus. Comme les quantités initiales des réactifs sont égales, la valeur de l'avancement maximal de la réaction sera :  $x_{\max} = 17,3 \cdot 10^{-3}$  mol.

D'après la courbe de la figure **2**, l'avancement final de la réaction est  $x_f = 11,5 \cdot 10^{-3}$  mol.

La valeur de l'avancement final conduit à déterminer la composition finale du système chimique étudié :

$$\begin{aligned} n(\text{acide})_f &= n(\text{alcool})_f = 17,3 \cdot 10^{-3} - x_f = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}; \\ n(\text{ester})_f &= n(\text{eau})_f = x_f = 11,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}. \end{aligned}$$

La valeur de l'avancement final est inférieure à celle de l'avancement maximal: la réaction d'estérification est **limitée**.

## III-2/ Etude de l'hydrolyse d'un ester avec des mélanges équimolaires d'ester et d'eau

### III-2-a/ Activité

L'étude expérimentale est conduite de manière analogue à celle de l'estérification mais on part de mélanges équimolaires d'ester et d'eau :  $17,3 \cdot 10^{-3}$  mol d'ester et autant d'eau.

On dose par la soude, l'acide éthanoïque formé à différents instants  $t$  ce qui nous permet de déterminer la composition du système à chaque instant.

### III-2-b/ Interprétation

L'équation chimique de la réaction observée est :



Cette réaction n'est pas instantanée car la quantité d'acide éthanoïque augmente progressivement au cours du temps. Il s'agit d'une réaction lente.

En utilisant le tableau descriptif de l'évolution du système, on peut donner la composition du système à l'état initial et à l'état final :

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{HOCH}_2\text{CH}_3$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)			
initial	0	$17,3 \cdot 10^{-3}$	$17,3 \cdot 10^{-3}$	0	0
intermédiaire	$x$	$17,3 \cdot 10^{-3} - x$	$17,3 \cdot 10^{-3} - x$	$x$	$x$
final	$x_f$	$17,3 \cdot 10^{-3} - x_f$	$17,3 \cdot 10^{-3} - x_f$	$x_f$	$x_f$

L'expérience montre que l'avancement final  $x_f$  de la réaction est égal à  $5,8 \cdot 10^{-3}$  mol. Cette valeur permet de calculer la composition finale du système chimique étudié :

$$n(\text{acide})_f = n(\text{alcool})_f = x_f = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol};$$

$$n(\text{ester})_f = n(\text{eau})_f = 17,3 \cdot 10^{-3} - x_f = 11,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

Comme la valeur de l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$  est égale à  $17,3 \cdot 10^{-3}$  mol, on en déduit aussi que la réaction d'hydrolyse est **limitée** puisque la valeur de l'avancement final est inférieure à celle de l'avancement maximal.

### Remarques

1. La réaction d'estérification et la réaction d'hydrolyse sont deux **réactions inverses** l'une de l'autre, on peut les représenter par une équation chimique unique écrite avec une double flèche :



Chacune des deux réactions est symbolisée par une flèche et se produit ou ne se produit pas selon les conditions expérimentales (nature et quantité des réactifs, etc.).

La réaction de gauche à droite est la réaction **directe**, on peut la représenter par **(+1)** ou **(1)**. La réaction de droite à gauche est la réaction **inverse**, on peut la représenter par **(-1)**.

2. En l'absence d'indication contraire, on lit une équation chimique de gauche à droite (réaction directe).

3. Il est incorrect de dire que l'hydrolyse est la "réaction indirecte" par rapport à l'estérification. En effet soit un passage de M en N; le passage inverse est le passage de N en M (en suivant le même chemin mais à l'envers). Un chemin indirect fait passer le système de N en M en faisant un détour selon un chemin différent de celui correspondant au passage de M vers N.

## IV- TAUX D'AVANCEMENT FINAL D'UNE REACTION CHIMIQUE

### IV-1/ Définition

Le **taux d'avancement final**, noté  $\tau_f$ , d'une réaction chimique est égal au quotient de son avancement final  $x_f$  par son avancement maximal  $x_{\max}$  :

$$\tau_{\text{final}} = \frac{\text{avancement final}}{\text{avancement maximal}} = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

Le taux d'avancement final d'une réaction est une grandeur sans dimension.

### IV-2/ Exemples

◁ Pour la réaction entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate nous avons trouvé :

$$x_f = x_{\max} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Le taux d'avancement final est égal à :

$$\tau_f = \frac{5,0 \cdot 10^{-4}}{5,0 \cdot 10^{-4}} = 1.$$

◁ Pour la réaction entre l'acide éthanoïque et l'éthanol nous avons trouvé :

$$x_{\max} = 17,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol et } x_f = 11,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Le taux d'avancement final est égal à :

$$\tau_f = \frac{11,5 \cdot 10^{-3}}{17,3 \cdot 10^{-3}} = 0,66 < 1.$$

◁ Pour la réaction entre l'éthanoate d'éthyle et l'eau nous avons trouvé :

$$x_{\max} = 17,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol et } x_f = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Le taux d'avancement final est égal à :

$$\tau_f = \frac{5,8 \cdot 10^{-3}}{17,3 \cdot 10^{-3}} = 0,33 < 1.$$

Pour une **réaction totale** ou pratiquement totale le taux d'avancement final est égal ou proche de l'unité.

Pour une **réaction limitée** le taux d'avancement final est inférieur à l'unité.

## Exercice d'entraînement

Le mélange de 50 mL d'une solution de nitrate de plomb  $Pb(NO_3)_2$  de concentration molaire égale à  $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$  avec 50 mL d'une solution de chlorure de potassium  $KCl$  de concentration molaire égale à  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  donne un précipité de masse égale à 0,62 g.

1- Ecrire l'équation chimique de la réaction de précipitation.

2- Déterminer les quantités initiales des réactifs et dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique étudié en précisant :

a) le réactif limitant ;

b) la valeur de l'avancement maximal de la réaction.

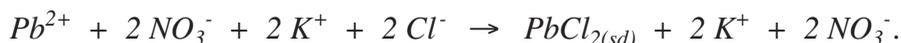
3- Déterminer la valeur de l'avancement final de la réaction ainsi que son taux d'avancement final.

4- La réaction étudiée est-elle totale ou limitée ?

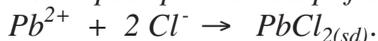
On donne :  $M_{PbCl_2} = 278,2 \text{ g.mol}^{-1}$ .

## Solution

1- L'équation chimique de la réaction de précipitation est :



L'équation chimique de la réaction de précipitation simplifiée est :



2- a) La quantité de nitrate de plomb entièrement dissociée est :

$$n_{Pb(NO_3)_2} = 0,12 \times 50 \cdot 10^{-3} = 0,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

La quantité de chlorure de potassium entièrement dissociée est :

$$n_{KCl} = 0,2 \times 50 \cdot 10^{-3} = 10^{-2} \text{ mol.}$$

Le nitrate de plomb et le chlorure de potassium sont des électrolytes forts, on a donc dans le mélange initial :

$$n_{Pb^{2+}} = 0,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{Cl^-} = 10^{-2} \text{ mol.}$$

Equation chimique		$Pb^{2+} + 2 Cl^- \rightarrow PbCl_{2(sd)}$		
Etat	Avancement	Quantités de matière (mol)		
initial	0	$0,6 \cdot 10^{-2}$	$10^{-2}$	0
final	$x_f$	$0,6 \cdot 10^{-2} - x_f$	$10^{-2} - 2 x_f$	$x_f$

Comme :

$\frac{n_{Pb^{2+}}}{n_{Cl^-}} = \frac{0,6 \cdot 10^{-2}}{10^{-2}} = 0,6 > \frac{\text{coefficient stoechiométrique de } Pb^{2+}}{\text{coefficient stoechiométrique de } Cl^-} = \frac{1}{2} = 0,5$  : le chlorure de potassium est le réactif limitant.

b) La valeur de l'avancement maximal de la réaction est donc :  $x_{max} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$

3/ Calculons la quantité de chlorure de plomb  $PbCl_2$  obtenu :

$$n_{PbCl_2} = \frac{m_{PbCl_2}}{M_{PbCl_2}} = \frac{0,62}{278,2} = 2,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Le taux d'avancement final est donc égal à :  $\tau_f = \frac{2,23 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} = 0,45$ .

4/ Le taux d'avancement final est inférieur à l'unité : la réaction est limitée.

## V- NOTION D'ÉQUILIBRE CHIMIQUE

### V-1/ Définition d'un état d'équilibre chimique

D'après l'étude expérimentale quantitative de la réaction d'estérification ou de la réaction d'hydrolyse d'un ester, nous avons constaté que les quatre constituants (acide, alcool, ester et eau) figurant dans l'équation chimique coexistent dans le système quand celui-ci cesse d'évoluer. On dit que le système aboutit à un état **d'équilibre chimique**.

#### Remarques

1/ Pour la réaction entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate, le taux d'avancement final était égal à l'unité : le réactif limitant aura disparu entièrement. En conséquence seules quelques entités sont présentes dans le système à l'équilibre : il s'agit d'un équilibre d'un autre type appelé **équilibre statique**.

2/ Il ne faut pas croire qu'une estérification et une hydrolyse aboutissent toujours à un même état d'équilibre chimique.

Pour les deux expériences décrites avec les réactifs correspondants mis en proportions stœchiométriques on a la même composition quand le système cesse d'évoluer après une estérification ou après une hydrolyse. Cette composition est :

$5,8 \cdot 10^{-3}$  mol d'acide éthanóique;  $5,8 \cdot 10^{-3}$  mol d'éthanol;  
 $11,5 \cdot 10^{-3}$  mol d'éthanoate d'éthyle;  $11,5 \cdot 10^{-3}$  mol d'eau.

Si on change la composition initiale du mélange, on change aussi la composition finale. Ainsi pour un mélange contenant  $8,3 \cdot 10^{-3}$  mol d'acide éthanóique et  $16,6 \cdot 10^{-3}$  mol d'éthanol à l'état initial, la composition finale déduite de l'expérience est la suivante :

$1,3 \cdot 10^{-3}$  mol d'acide éthanóique;  $9,6 \cdot 10^{-3}$  mol d'éthanol;  
 $7,0 \cdot 10^{-3}$  mol d'éthanoate d'éthyle;  $7,0 \cdot 10^{-3}$  mol d'eau.

### V-2/ Interpretation au niveau microscopique de l'équilibre chimique

Pour l'étude quantitative de l'estérification, on est parti de systèmes contenant seulement à l'état initial l'acide et l'alcool.

Pour l'étude quantitative de l'hydrolyse, on est parti de systèmes contenant seulement à l'état initial l'ester et l'eau.

Quand chacun de ces systèmes évolue, il se forme en quelques secondes des molécules de produits (ester et eau pour l'estérification, acide et alcool pour l'hydrolyse) avec une concentration très faible au début. Il faut donc raisonner au niveau moléculaire, en tenant compte de la coexistence de toutes les entités chimiques écrites dans l'équation chimique.

Les molécules sont en agitation désordonnée permanente et subissent des chocs au hasard : une molécule d'ester peut entrer en collision avec une molécule d'alcool, une molécule d'ester avec une molécule d'eau, etc.

Au cours de ces chocs certaines molécules d'acide et d'alcool subissent l'estérification pendant que certaines molécules d'ester et d'eau subissent l'hydrolyse : **au niveau moléculaire, l'estérification et l'hydrolyse se produisent toujours en même temps.**

Si on fait le décompte des molécules transformées pendant la même durée  $\Delta t$ , trois cas sont envisageables en fonction du nombre de choc  $n_c$  entre molécules :

**Premier cas** :  $n_c$  (produisant des molécules d'ester)  $>$   $n_c$  (produisant des molécules d'alcool)

Les molécules d'ester et d'eau formées par l'estérification sont plus nombreuses que les molécules d'ester et d'eau disparues par hydrolyse. En conséquence nous observons (à notre échelle) **une estérification**: les concentrations molaires de l'acide et de l'alcool diminuent et les concentrations de l'ester et de l'eau augmentent.

**Deuxième cas** :  $n_c$  (produisant des molécules d'ester)  $<$   $n_c$  (produisant des molécules d'alcool)  
Les molécules d'acide et d'alcool formées par l'hydrolyse sont plus nombreuses que les molécules d'eau et d'ester disparues par estérification. En conséquence nous observons (à notre échelle) une hydrolyse : les concentrations molaires de l'ester et de l'eau diminuent et les concentrations de l'acide et de l'alcool augmentent.

**Troisième cas** :  $n_c$  (produisant des molécules d'ester)  $=$   $n_c$  (produisant des molécules d'alcool)

C'est ce qui est obtenu lorsqu'une estérification ou une hydrolyse s'arrête (à notre échelle). Il pourrait arriver que cette égalité soit réalisée à l'instant initial dans un système préparé par l'expérimentateur. Alors ce système ne subirait aucune évolution à notre échelle : il est en état d'équilibre.

Quand le système est en équilibre chimique, l'estérification et l'hydrolyse continuent à se produire au niveau moléculaire, mais leurs effets s'annulent mutuellement. C'est pour cela qu'on nomme ce type d'équilibre "équilibre **dynamique**" (ou "équilibre **statistique**").

Un **équilibre chimique** est un **équilibre dynamique**. A l'échelle microscopique la réaction directe et la réaction inverse continuent à se produire mais leurs effets s'annulent mutuellement

### Remarques

- Au niveau des molécules, l'état d'un système quelconque change constamment (mouvements perpétuels des molécules, etc.). Donc il n'existe pas d'état d'équilibre à l'échelle moléculaire.
- A notre échelle, on connaît l'état d'équilibre lorsque l'avancement  $x$  prend une valeur constante au cours du temps.

# FICHE EXPERIMENTALE

## I/- OBJECTIF

Etudier quantitativement la réaction d'estérification.

## II/- EXPERIENCE A REALISER

Tout le matériel utilisé dans cette expérience doit être propre et sec. Seul l'erenmeyer servant aux dosages peut être humide (eau distillée).

Préparer dans un erlenmeyer propre et sec un mélange homogène formé de 16,0 mL d'acide éthanoïque pur  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  ( $d = 1,05$ ) et de 16,3 mL d'éthanol pur  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  ( $d = 0,79$ ).

A l'aide d'une pipette munie d'une propipette, ajouter au mélange 10 gouttes d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentration égale à  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  et homogénéiser le contenu de l'erenmeyer. A l'aide d'une pipette ou d'une burette, verser des échantillons de 2 mL de la solution obtenue dans des tubes à essai numérotés de 0 à 11 équipés d'un réfrigérant à air.

Placer les tubes numérotés de 1 à 11 dans un bain marie d'eau bouillante et noter l'heure au moment de la mise dans le bain-marie : c'est l'instant initial.

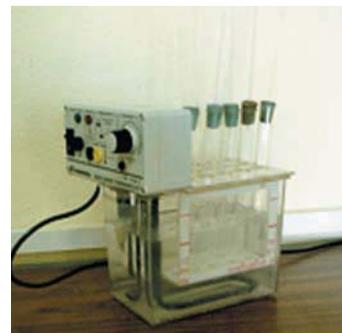
Après des intervalles de temps variés (de l'ordre de 3 à 5 minutes au début, 10 à 15 minutes ensuite) sortir un tube du bain-marie, lui ajouter quelques mL d'eau distillée glacée et verser son contenu dans l'erenmeyer du dosage. Rincer deux fois le tube avec un peu d'eau distillée et joindre les eaux de rinçage au contenu de l'erenmeyer. Ajouter une ou deux gouttes de phénol phtaléine et doser l'acide éthanoïque contenu dans l'échantillon par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration égale à  $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Utiliser le tube 0 pour déterminer le volume de la solution d'hydroxyde de sodium nécessaire pour neutraliser l'acide éthanoïque et l'acide sulfurique de départ.

On note par  $V_B$  le volume de la solution basique versé pour atteindre l'équivalence.

Consigner les résultats dans le tableau suivant :

Tubes n°	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80
$V_B$ (mL)												



## III/- TRAVAIL A EFFECTUER

- 1 - Ecrire l'équation chimique de la réaction d'estérification.
- 2 - Déterminer les quantités initiales des deux réactifs et montrer qu'elles sont égales.
- 3 - Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique étudié.
- 4 - Calculer l'avancement de la réaction à chaque instant
- 5 - Tracer la courbe  $x = f(t)$ .
- 6 - Déterminer graphiquement la valeur de l'avancement final de la réaction.
- 7 - Calculer la valeur de l'avancement maximal de la réaction
- 8 - Comparer les valeurs de l'avancement maximal et de l'avancement final de la réaction.
- 9 - La réaction étudiée est-elle totale ou limitée ?

# EXERCICE RESOLU

## Enoncé

Le salicylate de méthyle  $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{CH}_3$  est utilisé en parfumerie et comme arôme alimentaire sous le nom d'essence de Wintergreen. On le prépare à partir d'acide salicylique et de méthanol. Pour cela on introduit dans un ballon équipé d'un réfrigérant à eau vertical ascendant; 0,20 mol d'acide salicylique, 60 mL de méthanol et 2 mL d'acide sulfurique de concentration égale à  $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le mélange est chauffé à reflux pendant une heure et demie environ. A la fin de la réaction, on récupère une masse de 21,0 g d'essence de Wintergreen.

- 1/ Ecrire la formule semi développée du méthanol et celle de l'acide salicylique.
- 2/ Ecrire l'équation chimique de la réaction d'estérification.
- 3/ Pourquoi a-t-on chauffé le mélange ?
- 4/ Quel est le rôle joué par l'acide sulfurique ?
- 5/ Montrer que la quantité de méthanol à l'état initial est égale à 1,48 mol.
- 6/ Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système.
- 7/ Montrer que la quantité de l'ester à l'état final est égale à 0,138 mol. Que représente cette quantité de matière ?
- 8/ Quelle serait la quantité maximale de l'ester?
- 9/ Déterminer le taux d'avancement final de la réaction d'estérification.

## Données

Les masses molaires en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  sont :

$M(\text{méthanol}) = 32$ ,  $M(\text{acide salicylique}) = 138$ ,  $M(\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{CH}_3) = 152$ .

Les densités sont :  $d(\text{méthanol}) = 0,79$  ;  $d(\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{CH}_3) = 1,18$ .

## Solution

METHODE ET CONSEILS DE RÉOLUTION	SOLUTION
<p>- La formule générale d'un ester est de la forme <math>\text{R-CO}_2\text{R}'</math> si l'alcool utilisé a pour formule <math>\text{R}'\text{OH}</math>.</p> <p>- L'équation chimique de la réaction d'estérification est :</p> $\text{RCO}_2\text{H} + \text{R}'\text{OH} \rightleftharpoons \text{RCO}_2\text{R}' + \text{H}_2\text{O}.$ <p>- Pour augmenter la vitesse d'une réaction on peut chauffer le mélange ou lui ajouter un catalyseur.</p>	<p>1/ La formule semi-développée du méthanol est <math>\text{CH}_3\text{OH}</math>. La formule semi-développée de l'acide salicylique se déduit de celle de l'ester correspondant. Comme la formule de l'ester est <math>\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{CH}_3</math>, la formule de l'acide salicylique est <math>\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}</math>.</p> <p>2/ L'équation chimique de la réaction d'estérification est :</p> $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}.$ <p>3/ La réaction d'estérification est lente à température ambiante, pour l'accélérer on peut augmenter la température.</p> <p>4/ L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur, il permet de rendre la réaction plus rapide</p> <p>5/ Calculons la quantité de méthanol à l'état initial. D'après l'expression de définition de la densité, on a :</p>

- Ecrire l'expression de définition de la densité d'un liquide.

- Ecrire sous l'équation de la réaction la composition du système à l'état initial et à un instant quelconque.

- Une réaction est totale si elle s'arrête par épuisement du réactif qui n'est pas en excès.

- Appliquer la définition du taux d'avancement final.

$$d = \frac{\rho_{\text{méthanol}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

on peut écrire :

$$d_{\text{méthanol}} = \frac{m_{\text{un litre de méthanol}}}{m_{\text{un litre d'eau}}}$$

d'où :

$$m_{\text{un litre de méthanol}} = d_{\text{méthanol}} \cdot m_{\text{un litre d'eau}} = 0,79 \cdot 10^3 = 790 \text{ g}.$$

La quantité de méthanol contenu dans un litre est :

$$n_{\text{méthanol}} = \frac{m_{\text{méthanol}}}{M_{\text{méthanol}}} = \frac{790}{32} = 24,69 \text{ mol}.$$

La quantité de méthanol contenu dans 60 mL est :

$$n_{\text{méthanol}} = \frac{24,69 \times 60}{1000} = 1,48 \text{ mol}.$$

6/ Soit  $x$  l'avancement de la réaction. Le tableau descriptif de l'évolution du système est :

Equation chimique		$\text{RCO}_2\text{H} + \text{R}'\text{-OH} \rightleftharpoons \text{RCO}_2\text{R}' + \text{H}_2\text{O}$			
Etat	avancement	$n(\text{RCO}_2\text{H})$	$n(\text{R}'\text{OH})$	$n(\text{RCO}_2\text{R}')$	$n(\text{H}_2\text{O})$
Initial	0	0,20	1,48	0	0
Intermédiaire	$x$	$0,20 - x$	$1,48 - x$	$x$	$x$

7/ La quantité d'ester est :

$$n_{\text{ester}} = \frac{m_{\text{ester}}}{M_{\text{ester}}} = \frac{21}{152} = 0,138 \text{ mol}.$$

Cette quantité de matière est égale à la valeur de l'avancement final  $x_f$  :  $x_f = 0,138 \text{ mol}$ .

8/ Le réactif limitant est l'acide salicylique car :

- la réaction d'estérification se produit mol à mol ;
- la quantité d'acide salicylique est inférieure à celle du méthanol.

A l'équilibre la quantité maximale de l'ester est tel que :

$$0,20 - x_{\text{max}} = 0 \text{ mol}.$$

$$\text{D'où : } x_{\text{max}} = 0,20 \text{ mol}.$$

9/ Le taux d'avancement final est donc égal à :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{0,138}{0,20} = 0,69.$$

# L'ESSENTIEL DU COURS

- ✓ L'avancement  $x$  d'une réaction est le nombre de fois que la réaction a marché depuis l'état initial.
- ✓ L'avancement maximal d'une réaction chimique, noté  $x_{\max}$ , est la valeur de son avancement final  $x_f$  lorsque le réactif limitant a disparu entièrement.
- ✓ Pour une réaction totale l'avancement final est égal à l'avancement maximal.
- ✓ Pour une réaction limitée l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal.
- ✓ Le taux d'avancement final d'une réaction chimique noté  $\tau_f$  est égal au quotient de son avancement final  $x_f$  par son avancement maximal  $x_{\max}$  :

$$\tau_f = \frac{\text{avancement final}}{\text{avancement maximal}} = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

- ✓ Un système est dit en état d'équilibre chimique si, en dehors de toute intervention du milieu extérieur, les réactifs et les produits de la réaction sont présents dans le système et leurs quantités de matière ne changent pas : l'avancement de la réaction prépondérante prend alors une valeur constante.

# ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

## LA PHEROMONE D'ALARME DES ABEILLES

Les abeilles surfent les fleurs pour extraire le pollen et d'autres substances tel que la phéromone d'alarme qui permet le regroupement et l'orientation des abeilles.

La phéromone d'alarme des abeilles est un ester : l'éthanoate de 3-méthylbutyle.  
Les glandes mandibulaires des abeilles sont le siège d'émission de la phéromone d'alarme.

Les abeilles qui paraissent beaucoup plus simples que les oiseaux, possèdent des qualités tout aussi étonnantes, dans le domaine de l'orientation. Non seulement elles sont des as de l'orientation, mais en plus elles possèdent une capacité de communication incroyable pour un être aussi minuscule.

Toutes les informations essentielles à l'organisation de la ruche proviennent des odeurs des phéromones émises par la reine mais aussi par les ouvrières. Il s'agit de substances messagères qui circulent de l'une à l'autre par la bouche et les antennes et dans lesquelles elles puisent toutes les informations. Les phéromones servent par exemple à identifier les lieux de localisation de la ruche, à repérer des sources de nectar, des lieux d'essaimage de la reine par les faux bourdons lors du vol nuptial, à émettre des signaux d'alarme, à contrôler les réserves de nourriture, à équilibrer la population en régulant la ponte de la reine, à maintenir en permanence la température et l'humidité idéales au sein de la ruche, etc.



### Questions

1. Chercher la définition d'une phéromone.
2. Donner la formule de la phéromone d'alarme des abeilles.
3. Ecrire l'équation de la réaction qui permet de préparer cette phéromone au laboratoire.
4. Cette réaction conduit-elle à un équilibre chimique ?

# EXERCICES D'ÉVALUATION

## VERIFIER SES ACQUIS

### Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la réponse correcte.

1. L'avancement  $x$  d'une réaction :
  - a) est égal au coefficient stœchiométrique de l'un des réactifs;
  - b) est le nombre de fois que la réaction a marché depuis l'état initial ;
  - c) est une grandeur qui caractérise le caractère rapide ou lent d'une réaction.
- 2/ Une réaction est limitée si :
  - a) le taux d'avancement final est inférieur à l'unité ;
  - b) le taux d'avancement final est égal à l'unité ;
  - c) l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal de la réaction.
- 3/ Un système chimique est dans un état d'équilibre chimique lorsqu'il :
  - a) contient tous les réactifs et tous les produits en concentrations constantes au cours du temps;
  - b) ne contient que quelques entités parmi celles qui sont écrites dans l'équation chimique;
  - c) contient seulement les produits.

### Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

1. Un changement d'état physique est une transformation appelée couramment transformation chimique.
2. Une réaction qui se produit dès que les réactifs sont mis en contact est une réaction amorcée .
3. Une réaction chimique et une transformation chimique ont la même signification.
4. La corrosion est une réaction d'oxydoréduction rapide.
5. Un système contenant, à  $60^{\circ}\text{C}$ , des proportions quelconques d'alcool et d'acide carboxylique est toujours en état d'équilibre.
6. En partant de mélanges équimolaires d'acide et d'alcool on obtient une réaction d'estérification totale.
7. La composition du système à l'équilibre dynamique ne dépend pas de la composition du système à l'état initial.
8. Un système est dit en état d'équilibre si ses caractéristiques macroscopiques restent constantes, au cours du temps, en dehors de toute intervention du milieu extérieur
9. Pour un système en état d'équilibre chimique la réaction directe et la réaction inverse continuent à se produire à l'échelle moléculaire.

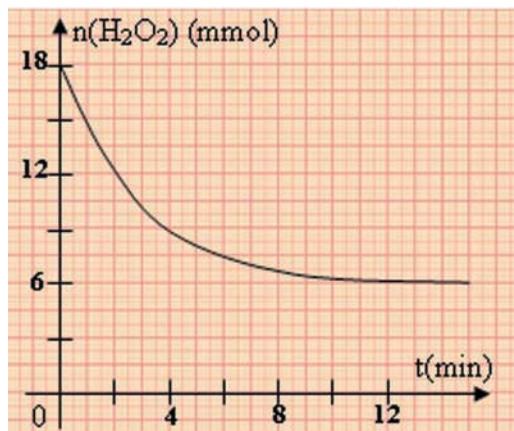
## UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

### Exercice n°1

Le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) peut oxyder lentement les ions iodure en milieu acide. Les couples redox mis en jeu sont :  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{I}_2/\text{I}^-$ .

La courbe ci-contre représente la variation, en fonction du temps, de la quantité d'eau oxygénée restante dans un système renfermant initialement 18 mmol d'eau oxygénée et 24 mmol d'ions iodure en milieu aqueux acidifié.

La réaction qui s'est produite est-elle totale ou limitée ? Justifier la réponse.



### Exercice n°2

L'équation chimique qui symbolise la réaction modélisant la transformation d'un système contenant 0,02 mol de HF et 0,02 mol de  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  est :



Sachant que le taux d'avancement final de cette réaction vaut 0,76, déterminer la composition molaire de ce système à l'équilibre dynamique.

### Exercice n°3

On réalise l'hydrolyse du butanoate d'éthyle en partant d'un volume  $V = 220$  mL d'un mélange contenant 1 mole d'ester et 5 moles d'eau. Quand le système atteint l'état d'équilibre, on prélève un volume  $V_1 = 10$  mL du mélange que l'on dose par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_2 = 2$  mol.L<sup>-1</sup>. L'équivalence est atteinte pour un volume  $V_2$  de la solution de base ajouté égal à 14,4 mL.

- 1- Ecrire l'équation chimique de la réaction d'hydrolyse.
- 2- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
- 3- Déterminer le taux d'avancement final de la réaction d'hydrolyse.
- 4- Déterminer la composition du mélange à l'équilibre dynamique.

## UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

### Exercice n°4

Parmi les transformations suivantes, préciser celles qui sont des transformations chimiques.

1. Dilatation d'une tige en fer sous l'action d'une élévation de température.
2. Solidification de l'eau.
3. Précipitation des ions fer (II) par les ions hydroxyde.
4. Compression d'une quantité d'air.
5. Synthèse de l'eau.
6. Corrosion du fer.

### Exercice n°5

Ecrire les équations chimiques qui symbolisent les réactions d'oxydoréduction entre l'oxydant du premier couple et le réducteur du second couple redox :

1.  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  et  $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .
2.  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  et  $\text{I}_2 / \text{I}^-$ .
3.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ .
4.  $\text{IO}_3^- / \text{I}_2$  et  $\text{I}_2 / \text{I}^-$ .

### Exercice n°6

Dans un bécher, sont introduits environ 20 mL d'une solution aqueuse  $3,0 \cdot 10^{-2}$  M de diiode  $\text{I}_2$ , et 20 mL d'une solution  $4,0 \cdot 10^{-2}$  M de thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

1. Ecrire l'équation chimique qui symbolise la réaction modélisant la transformation chimique qui se produit dans le bécher.
2. En utilisant le tableau descriptif de l'évolution du système chimique contenu dans le bécher, déterminer le réactif limitant de la transformation.
3. Préciser la couleur de la solution obtenue à l'état final.

### Exercice n°7

La transformation étudiée est l'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée). L'équation chimique qui symbolise la réaction modélisant cette transformation est :



A un instant de date  $t = t_1$ , la quantité de diiode formée est  $n_1 = 10^{-5}$  mol.

1. Préciser les couples redox mis en jeu au cours de cette transformation.
2. Déterminer l'avancement  $x_1$  de la réaction à l'instant  $t_1$ .

### Exercice n°8

On décide de déterminer la concentration  $C$  d'une solution aqueuse de diiode en réalisant un dosage. Pour ce faire, on prélève un volume  $V = 10$  mL et on verse progressivement la solution titrée de thiosulfate de sodium de concentration  $C' = 2,0 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.

L'équivalence est obtenue après avoir versé un volume  $V' = 15$  mL de la solution titrée.

1. Dire comment est signalé l'équivalence.
2. Déterminer la concentration  $C$  en diiode de la solution à titrer.
3. Déduire l'avancement de la réaction de dosage à l'équivalence.

## UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

### Exercice n°1

On introduit dans un ballon 12,0 g d'acide éthanóique, 23,0 g d'éthanol et 5 gouttes d'une solution d'acide sulfurique. On chauffe le mélange pendant 30 minutes. Après cette durée, on refroidit le mélange, puis, on dose les acides présents par une solution de soude de concentration  $C = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$  en présence de phénophtaléine. Pour obtenir l'équivalence, il faut verser un volume  $V = 18,7 \text{ mL}$  de soude. Un dosage préalable montre que 5 gouttes de la solution d'acide sulfurique sont neutralisées par un volume  $V_0 = 1,35 \text{ mL}$  de soude  $1,5 \text{ M}$

1- a) Pour quelle raison a-t-on chauffé le mélange réactionnel ?

b) Pour quelle raison a-t-on refroidi le mélange avant de procéder au dosage par la soude ?

2- a) Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.

b) Calculer le taux d'avancement de la réaction à la date  $t = 30 \text{ min}$ .

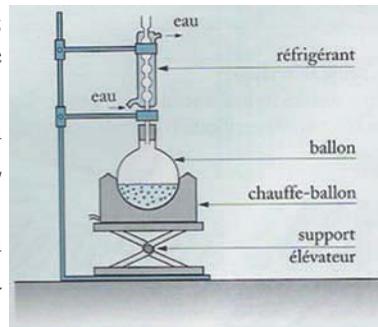
c) Sachant que le taux d'avancement final de cette réaction vaut 0,87, le système considéré est-il en état d'équilibre à la date  $t = 30 \text{ min}$  ?

3- Déterminer la composition du mélange à la date  $t = 30 \text{ min}$ .

### Exercice n°2

Pour préparer l'éthanoate de benzyle de formule  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  présent dans l'essence de jasmin, on fait réagir l'acide éthanóique  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  avec l'alcool benzylique  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{OH}$ .

Pour réaliser cette réaction on chauffe à reflux pendant 20 min environ un mélange contenant 10 mL d'acide éthanóique, 18 mL d'alcool benzylique et quelques gouttes d'acide sulfurique 2 M. Après refroidissement on ajoute au contenu du ballon une solution saturée de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pour neutraliser la solution.



Le mélange est ensuite extrait au dichlorométhane. Après séchage de la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre et élimination du solvant, on récupère par distillation 16 mL d'éthanoate de benzyle.

1- Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit.

2- Déterminer le taux d'avancement final de cette réaction. La réaction étudiée est-elle totale ou limitée ?

**Données :** Les densités sont :  $d_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = 1,050$  ;  $d_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}} = 1,045$  ;  $d_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5} = 1,047$ .

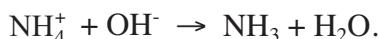
## UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

### Exercice n°3

1. On souhaite déterminer par conductimétrie (technique développée en troisième année) la concentration inconnue d'une solution aqueuse (S) de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . On trace la courbe d'étalonnage en déterminant la conductance  $G$  de plusieurs solutions titrées de chlorure d'ammonium. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

$C(\text{mol.L}^{-1})$	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
$G(\text{mS})$	0,031	0,062	0,123	0,187	0,250	0,310

- Tracer la courbe d'étalonnage  $G = f(C)$ .
  - En déduire la concentration de la solution (S) sachant que sa conductance est égale à 0,148 mS.
2. On mélange un volume  $V_a = 20 \text{ mL}$  de la solution (S) avec un volume  $V_b = 10 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ . Il se produit une transformation instantanée et totale modélisée par une réaction dont l'équation chimique est :



- Peut-on suivre cinétiquement cette transformation ?
- Calculer l'avancement final  $x_f$  de cette réaction.

### Exercice n°4

On veut étudier la cinétique d'une réaction de saponification. Pour cela, on réalise à un instant  $t = 0$ , un mélange équimolaire d'ester  $\text{R-COO-R}'$  et d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  dans un solvant approprié.

Initialement dans le mélange, chaque réactif a pour concentration  $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le mélange est maintenu dans un bain marie à température  $\theta$  constante. Des prises d'essai de volume  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$  sont effectuées à différents instants  $t$  et un dosage des ions  $\text{OH}^-$  restants dans chaque prise d'essai est réalisé aussitôt par une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène de concentration  $C_a = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le point d'équivalence est signalé par un indicateur coloré convenable.

L'équation chimique qui symbolise la réaction modélisant la saponification est :



On désigne par  $x$  l'avancement de cette réaction à un instant  $t$ .

Les résultats obtenus des différents dosages sont consignés dans le tableau suivant où  $V$  est le volume de la solution acide versé à l'équivalence :

$t(\text{min})$	4	9	15	24	37	53	83	143
$V(\text{mL})$	22,0	19,3	16,9	13,9	11,5	9,2	6,8	4,5
$x(\text{mol})$								

- 1/ Proposer un dispositif expérimental pour réaliser ce dosage; le représenter et l'annoter.
- 2/ A l'instant  $t = 0$ , calculer le volume de la solution acide à verser à l'équivalence pour doser un volume  $V_0 = 10 \text{ mL}$  du mélange réactionnel.
- 3/ a) Compléter le tableau précédent.  
b) Tracer sur une feuille de papier millimétré la courbe  $x = f(t)$ .

### Exercice n°5

Lors d'une séance de travaux pratiques, on mélange un volume  $V_1 = 10 \text{ mL}$  de solution de peroxydisulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  de concentration  $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  avec un volume  $V_2 = 90 \text{ mL}$  de solution d'iodure de potassium  $\text{KI}$  de concentration  $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Par une méthode convenable, on détermine, à différents instants, la concentration  $[\text{I}_2]$  du diiode et on trace la courbe  $[\text{I}_2] = f(t)$  (voir figure ci-contre).

1/ a) Préciser les couples rédox mis en jeu au cours de cette transformation.

b) Ecrire l'équation chimique de la réaction qui modélise cette transformation.

c) S'agit-il d'une transformation lente ou rapide?

2/ a) Montrer que l'un des réactifs est en excès.

b) Calculer la concentration du diiode à l'état final. Déduire l'avancement final  $x_f$  de la réaction ainsi que le temps de demi-réaction.

c) Calculer la concentration finale du réactif en excès.

