

Corrigé exercice 16

ÉQUILIBRE D'ESTÉRIFICATION-HYDROLYSE

1) On calcule tout d'abord les quantités initiales des réactifs.

Acide éthanoïque (espèce A) :

$$n_{A,0} = \frac{\rho_A V_1}{M_A} = 1,048 \text{ mol}$$

Butan-1-ol (espèce B) :

$$n_{B,0} = \frac{\rho_B V_2}{M_B} = 0,874 \text{ mol}$$

Les quantités initiales de l'ester, espèce notée E, et de l'eau sont nulles.

Le quotient réactionnel associé à l'équation (R) s'écrit :

$$Q = \frac{a_E a_{H_2O}}{a_A a_B}$$

Comme on est en convention mélange idéal, chaque activité doit être remplacée par la fraction molaire, donc :

$$Q = \frac{x_E x_{H_2O}}{x_A x_B}$$

Initialement, on n'apporte ni ester ni eau, donc $x_{E,0} = x_{H_2O,0} = 0$. Le quotient réactionnel est donc nul dans l'état initial :

$$Q_0 = 0 < K^\circ$$

On en déduit que le système va spontanément évoluer dans le sens de la production de l'ester.

On réalise le tableau d'avancement de la réaction, en quantité de matière, en notant ξ l'avancement dans l'état final :

	A	B	E	H ₂ O
état initial	1,048	0,874	0	0
état final	$1,048 - \xi'$	$0,874 - \xi'$	ξ'	ξ'

(quantités de matières en mol ; $\xi' = \frac{\xi}{\text{mol}}$)

Le quotient réactionnel contenant au dénominateur la fraction molaire des réactifs A et B, il est impossible que celles-ci s'annulent, car Q ne peut tendre vers $+\infty$ sans atteindre la valeur K° . On est donc certain que l'état final sera un **état d'équilibre**.

Pour trouver la valeur de ξ dans l'état final, on applique donc la relation de Guldberg et Waage :

$$Q_{eq} = \frac{\xi'^2}{(1,048 - \xi')(0,874 - \xi')} = K^\circ = 4$$

$$0,915952 - 1,922\xi' + \xi'^2 = \frac{\xi'^2}{4}$$

$$0,75\xi'^2 - 1,922\xi' + 0,915952 = 0$$

Une résolution analytique de cette équation du deuxième degré (on calcule le discriminant et on retient la solution dans l'intervalle $[0; 0,874]$) donne :

$$\xi' = 0,633$$

Conclusion :

L'état final est un état d'équilibre, contenant :
 0,415 mol d'acide acétique ($x_A = 0,216$)
 0,241 mol de butan-1-ol ($x_B = 0,125$)
 0,633 mol d'ester ($x_E = 0,329$)
 0,633 mol d'eau ($x_{H_2O} = 0,329$)

Le rendement thermodynamique théorique par rapport au butan-1-ol est la fraction de butan-1-ol transformée, soit :

$$\rho = \frac{\xi}{n_{B,0}} \times 100 = 72\%$$

2) Un catalyseur a pour effet d'accélérer une réaction, mais ne modifie en rien ses caractéristiques thermodynamiques (il n'intervient ni dans Q ni dans K°).

De plus, on indique que la réaction d'estérification a une constante d'équilibre constante quelle que soit la température (ceci est lié au caractère *athermique* de cette réaction). La température n'est donc pas ici facteur d'équilibre, c'est-à-dire que la modifier ne changera rien à l'état d'équilibre final.

Conclusion :

L'ajout d'un catalyseur et le chauffage ne modifient pas le rendement de l'estérification, qui reste de 72%. Ces conditions permettent d'atteindre ce rendement en quelques heures au lieu de quelques mois.

3) Pour raisonner par déplacement d'équilibre, il faut exprimer le quotient réactionnel en fonction de la grandeur que l'on souhaite modifier : n_A .

$$Q = \frac{x_E x_{H_2O}}{x_A x_B} = \frac{\left(\frac{n_E}{n_{tot}}\right) \left(\frac{n_{H_2O}}{n_{tot}}\right)}{\left(\frac{n_A}{n_{tot}}\right) \left(\frac{n_B}{n_{tot}}\right)} = \frac{n_E n_{H_2O}}{n_A n_B}$$

Ainsi, si on part d'un état d'équilibre, où $Q = K^\circ$, alors un ajout de A, c'est-à-dire une augmentation de n_A , entraînera une diminution de Q , qui deviendra ainsi inférieur à K° . Le système va donc spontanément évoluer dans le sens direct, pour produire davantage d'ester.

Autrement dit, on observera une augmentation de ξ , à $n_{B,0}$ constant, donc une **augmentation du rendement**.

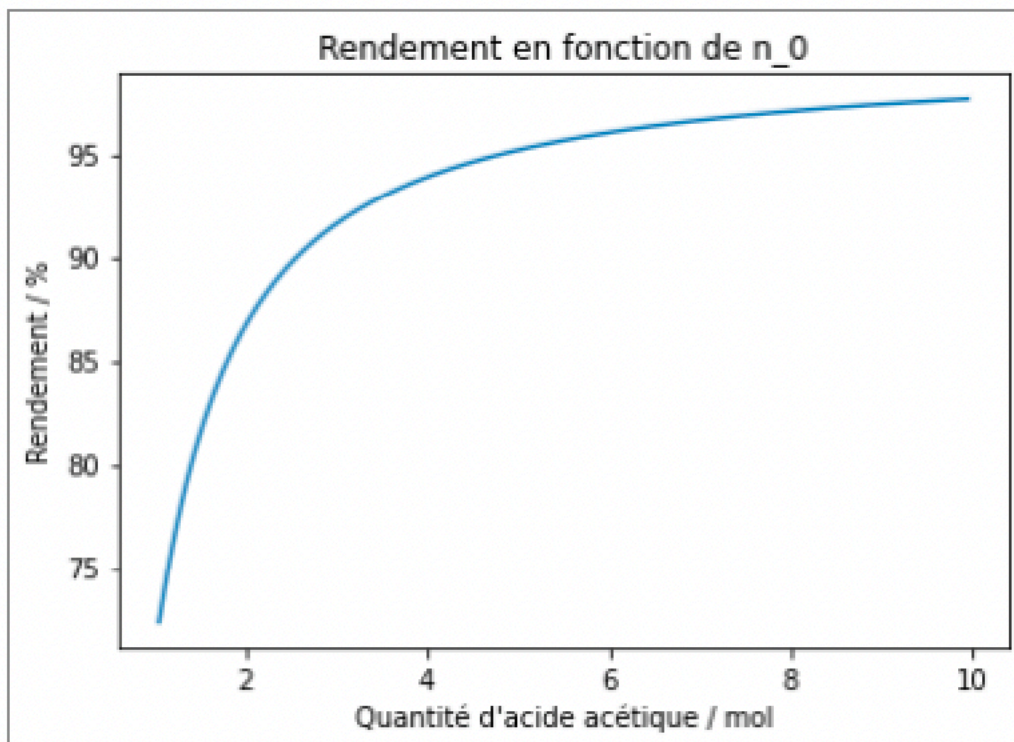
Cette remarque qualitative étant faite, on demande de discuter de l'efficacité de la méthode par une simulation numérique.

Pour cela, on peut réaliser un programme en Python, qui va progressivement incrémenter la valeur de $n_{A,0}$, résoudre l'équation : $\frac{\xi^2}{(n_{A,0}-\xi)(n_{B,0}-\xi)} = 4$, calculer le rendement, et présenter le résultat sous forme d'un graphique. Le choix du pas et de la valeur d'arrêt sont confiés à l'utilisateur, afin qu'il fasse plusieurs essais.

Exemple de script :

```
1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3 import scipy.optimize as opt
4
5 pas = float(input("Entrer le pas : "))
6
7 n_max = float(input("Entrer la valeur maximale de n_0 : "))
8
9 n_0 = 1.048
10
11 def f(x):
12     return (x**2/((n_0-x)*(0.874-x))-4)
13
14 dimension = round((n_max-n_0)/pas)
15
16 tableau = np.zeros((dimension,2))
17
18 for i in range(dimension):
19     tableau[i,0] = n_0
20     tableau[i,1] = 100*(opt.bisect(f,0,0.873999))/0.874
21     n_0 += pas
22
23 plt.figure()
24 plt.plot(tableau[:,0],tableau[:,1])
25 plt.title("Rendement en fonction de n_0")
26 plt.xlabel("Quantité d'acide acétique / mol")
27 plt.ylabel("Rendement / %")
28 plt.savefig("graph_ex_17.png")
29 plt.show()
30
```

L'exécution du programme produit le graphe suivant (pas : 0.05 et valeur maximale : 10).



On constate que le rendement augmente rapidement pour atteindre environ 95% lorsqu'on apporte environ 5 mol d'acide acétique au départ (soit un volume d'environ 0,5 litre). C'est un très bon rendement de conversion du butan-2-ol... mais au prix d'un très grand excès d'acide acétique ! On pourrait encore augmenter le rendement en augmentant la quantité d'acide acétique, mais au-delà de 5 mol, il faut ajouter des quantités déraisonnables d'acide acétique pour un gain de plus en plus faible du rendement... Ce ne semble donc pas judicieux (réacteur de trop grande taille, difficulté d'isoler l'ester qui se retrouvera trop dilué, nécessité de recycler tout cet acide acétique...).

Notons que le rendement de 100% ne peut jamais être atteint, car la réaction ne peut jamais être rigoureusement totale, comme on l'a déjà signalé dans la question 1.

4) On reprend l'expression du quotient réactionnel :

$$Q = \frac{n_E n_{H_2O}}{n_A n_B}$$

Ainsi, si on part d'un état d'équilibre, où $Q = K^\circ$, alors un retrait d'eau du milieu réactionnel, c'est-à-dire une diminution de n_{H_2O} , entraînera une diminution de Q , qui deviendra ainsi inférieur à K° . Le système va donc spontanément évoluer dans le sens direct, pour produire davantage d'ester. Autrement dit, on observera une augmentation de ξ , à $n_{B,0}$ constant, donc une **augmentation du rendement**.

Cette méthode semble bien plus intéressante que la précédente, car elle évite d'introduire une grande quantité de réactif en excès et d'utiliser un réacteur de grande taille ; elle permet également d'avoir un ester plus concentré. Et si on arrive à éliminer l'eau très efficacement, c'est-à-dire à faire baisser fortement n_{H_2O} , alors on peut espérer s'approcher du rendement de 100% car n_B restant à l'équilibre devra également devenir très faible pour retrouver $Q_{eq} = K^\circ$.