

Etude quantitative de l'équilibre d'estérification hydrolyse avec un logiciel de simulation

«Du microscopique au macroscopique, modèle d'une transformation chimique.»

(Auteur du logiciel: Yann Gelfert)

I-Objectifs:

Etudier l'évolution d'un système chimique en équilibre en partant d'états initiaux différents.

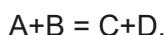
Montrer l'influence d'un réactif en excès, de l'élimination d'un produit sur l'état final.

Observer l'influence des facteurs cinétiques: température et concentration.

Ce document présente des exemples concrets d'utilisation du logiciel, il est conçu comme une aide pédagogique pour la réalisation éventuelle d'autres exemples permettant la compréhension de la notion d'équilibre chimique.

II-Principe de fonctionnement du logiciel:

Il étudie l'évolution dans le temps de la transformation chimique d'équation générale:



(les coefficients stoechiométriques dans l'équation sont tous égaux à 1)

Les quantités initiales de chaque réactif A, B, C et D peuvent être choisies quelconques.

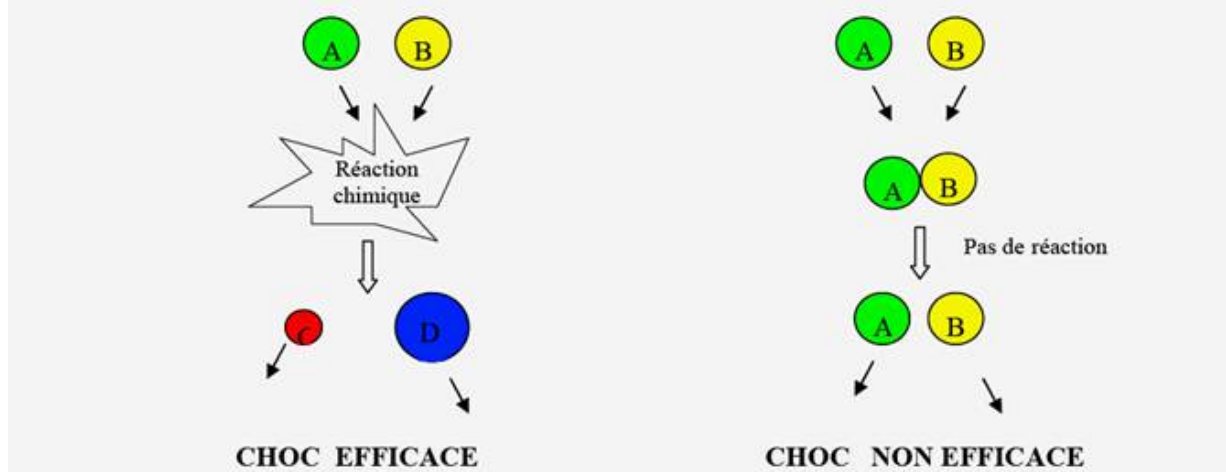
Ce choix étant fait, dans le cadre supérieur apparaît des points de couleur simulant les mouvements désordonnés des molécules des différents réactifs lorsque la transformation est déclenchée. L'agitation induit des chocs inévitables entre les molécules.

Deux cas sont possibles (voir figure ci-dessous):

1-Les chocs entre elles ont une énergie insuffisante et ne transforment pas les réactifs. Le nombre de chaque réactif ne varie pas.

2-Les chocs (dits «efficaces») induisent une rupture des liaisons entre atomes des réactifs, des liaisons nouvelles s'établissent avec des atomes différents, il y a réaction chimique. Des réactifs disparaissent et des produits nouveaux apparaissent.

Pour qu'une transformation chimique ait lieu, il faut que **les entités chimiques des réactifs subissent des chocs efficaces**. Ceci est le cas lorsque **l'énergie des entités est suffisante** pour permettre de rompre leurs liaisons.



L'évolution du système dépend du choix de trois paramètres microscopiques à préciser:

1- probabilité de réactions chimiques si A et B se rencontrent (ou probabilité de choc «efficace» lors d'un choc).

2- probabilité de réactions chimiques si C et D se rencontrent. (si l'on choisit celle-ci nulle, cela revient à considérer que la transformation inverse ne se produit pas).

3- nombre de chocs par unité de temps: ce paramètre simule les deux facteurs cinétiques de la transformation, à savoir la concentration et la température. Une augmentation de l'un ou de l'autre ou des deux accélère l'évolution de la transformation.

Un histogramme et des courbes comptabilisent le nombre d'espèces chimiques A, B, C et D au cours du temps.



Pour accéder à la simulation, cliquer sur le lien ci-dessous pour ouvrir la page de présentation du **«petit logiciel de physique et chimie»**

Remarque: ayant ouvert le logiciel, il est nécessaire de revenir au texte du TP pour suivre le protocole proposé . Et vice versa.

Il suffit pour cela de mettre en réduction la page ouverte du logiciel .

En cliquant dans la barre des tâches (en bas de l'écran) sur le document ouvert réduit, on peut réaliser des «allers et retours» entre le texte et le logiciel .

III-Application à l'étude de l'équilibre estérification /hydrolyse:

Acide éthanoïque + éthanol = éthanoate d'éthyle + eau

1 -Etude de l'évolution à partir d'un mélange initial équimolaire d'acide et d'alcool

a-choix des paramètres de la simulation:

Fixons: $n_0=n_A=n_B=300$, $n_C=n_D=0$

Paramètres de réglages choisis: **75 / 20 / 10.**

Déclencher la réaction: «simulation»

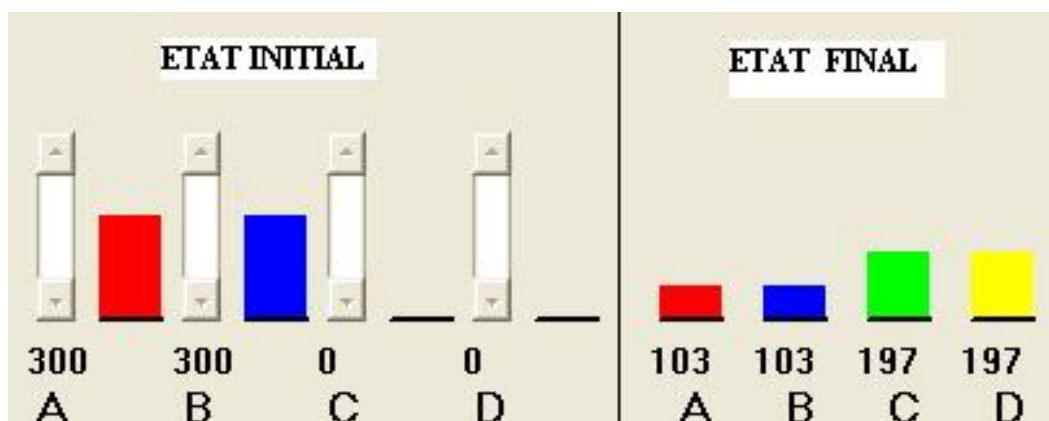
b-Résultats (voir histogramme et courbe $n_{\text{ester}}=f(t)$):

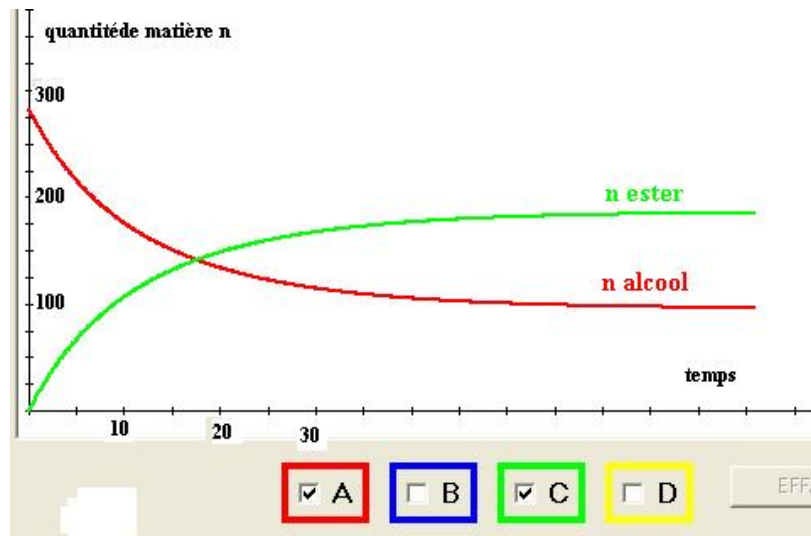
La réaction est limitée, on obtient à l'état final: $n_A=n_B=100$ (soit $n_0/3$ des quantités initiales) et $n_C=n_D=200$. (soit $2n_0/3$).

Cela donne un rendement:

$$\tau = \frac{n_D}{n_{A_0}} \cdot 100 = \frac{200}{300} \cdot 100 = 67\%$$

La courbe $n_{\text{ester}}=f(t)$ montre que la vitesse d'évolution vers l'état d'équilibre (proportionnelle au coefficient directeur de la tangente) est maximum à $t=0$. Elle ne cesse de diminuer, pour être nulle à l'état final lorsque l'équilibre est atteint.





C/ Interprétation:

La vitesse d'évolution vers l'équilibre est la somme algébrique de la vitesse d'estérification (sens direct) et de la vitesse d'hydrolyse (sens inverse).

Celle-ci est du type $v = v_{\text{ester}} - v_{\text{hydr}} = k_1 \cdot [A] \cdot [B] - k_2 \cdot [C] \cdot [D]$.

Avant l'équilibre, $v_{\text{ester}} > v_{\text{hydr}}$, le système évolue dans le sens direct.

A l'équilibre: $v = 0$ et $v_{\text{ester}} = v_{\text{hydr}}$. Les deux réactions inverses s'effectuent à la même vitesse et les proportions des différents réactifs et produits n'évoluent plus.

Equilibre ne signifie pas: absence de réaction! Les deux réactions inverses compensent leurs effets macroscopiques. On dit que l'équilibre est dynamique.

A l'équilibre, comme $[C]_{\text{eq}} = [D]_{\text{eq}} > [A]_{\text{eq}} = [B]_{\text{eq}} \implies k_1 > k_2$

2 – Etude de l'évolution à partir d'un mélange initial équimolaire d'ester et d'eau:

a-Choix des paramètres:

$n_0 = n_{C_0} = n_{D_0} = 300$ et $n_{A_0} = n_{B_0} = 0$. et 75/20/10. (comme précédemment)

b-Résultats (voir histogramme ci-dessous):

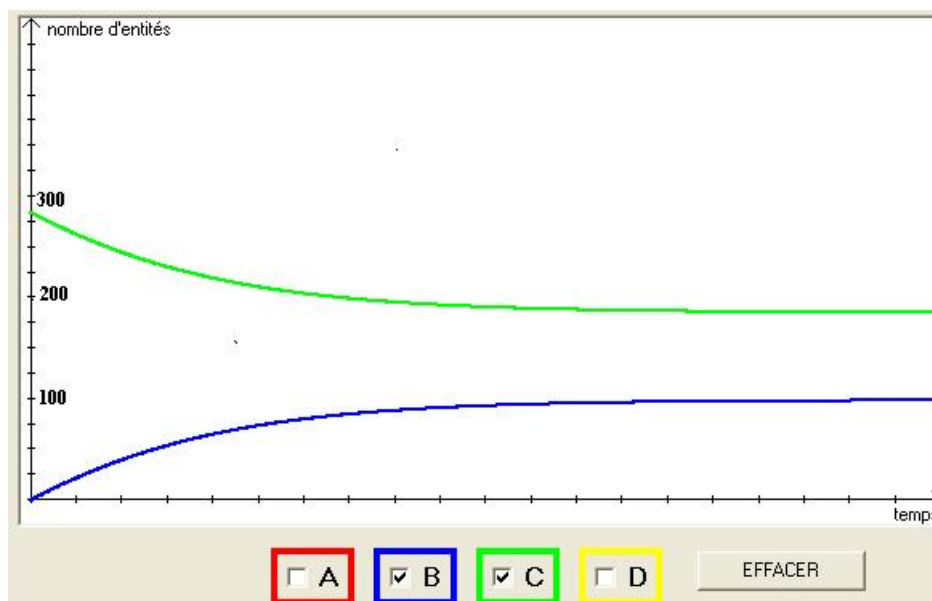
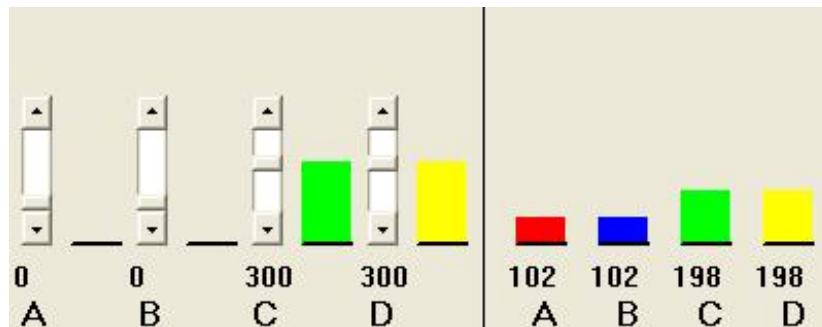
Le système évolue vers le même état d'équilibre que précédemment.

$n_{A(\text{eq})} = n_{B(\text{eq})} = n_0/3$ et $n_{C(\text{eq})} = n_{D(\text{eq})} = 2n_0/3$.

c-Interprétation:

Avant l'équilibre, $v_{\text{hydrolyse}} > v_{\text{esterification}}$, le système évolue dans le sens inverse.

A l'équilibre les deux vitesses sont égales, les proportions de réactifs n'évoluent plus.



3-Systèmes évoluant à partir d'un état intermédiaire entre les états initiaux équimolaires précédents et l'équilibre:

Partant de n'importe quel état intermédiaire, l'état d'équilibre n'est pas modifié.

En particulier, si l'état initial est $n_{A_0} = n_{B_0} = 100$ et $n_{C_0} = n_{D_0} = 200$, le système n'évolue pas de manière macroscopique puisque l'équilibre est déjà atteint.

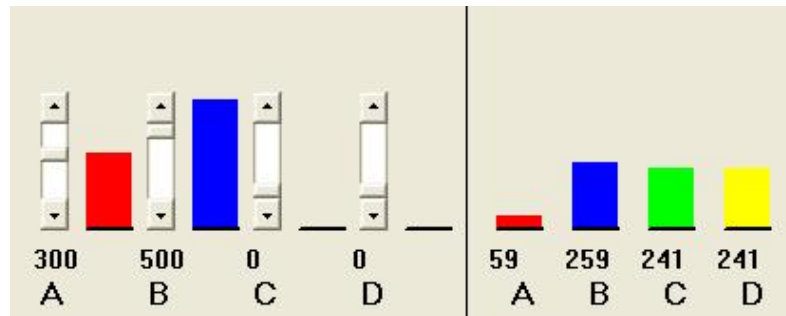
L'état d'équilibre obtenu est indépendant de l'état initial.

4-Système évoluant à partir d'un mélange initial dans les proportions non stoechiométriques:

a-choix des paramètres:

$$n_{A_0} = 300; n_{B_0} = 500; n_{C_0} = n_{D_0} = 0 \text{ et } 75/20/10$$

b-Résultats:



Le rendement est le quotient de la quantité d'ester réellement formée sur la quantité d'ester produite si la réaction était totale:

$$\tau = \frac{n_D}{n_{A_0}} \cdot 100 = \frac{240}{300} \cdot 100 = 80\%$$

Il a donc augmenté par rapport au mélange équimolaire.

Un excès de réactif déplace l'équilibre dans le sens de la consommation de ce réactif en excès.

c-interprétation:

Calculons la constante de l'équilibre K à partir des résultats obtenus avec le mélange équimolaire

$$K = \frac{[D]_{eq} \cdot [C]_{eq}}{[A]_{eq} \cdot [B]_{eq}} = \frac{200 \cdot 200}{100 \cdot 100} = 4$$

Envisageons maintenant l'équilibre obtenu à partir d'un mélange initial avec excès de B.

Soit x_{eq} , la quantité d'ester et d'eau formée à l'équilibre.

Les différentes quantités de réactifs à l'état initial et à l'état d'équilibre en fonction de x figurent dans le tableau ci-dessous.

quantités	A	+	B	=	C	+	D
état initial	300		500		0		0
état d'équilibre	300-x		500-x		x_{eq}		x_{eq}

Entre les différentes quantités, on a la relation:

$$K = \frac{(x_{eq})^2}{(300 - x_{eq}) \cdot (500 - x_{eq})} = 4$$

La résolution de cette équation donne x_{eq} voisin de 240

Ce qui confirme les résultats donnés par la simulation.

Un ajout de réactif dans le système en équilibre, déplace celui-ci de telle sorte que la relation

$$K = \frac{[D]_{eq} \cdot [C]_{eq}}{[A]_{eq} \cdot [B]_{eq}} = 4 \text{ soit toujours satisfaite}$$

5-Influence de l'élimination d'un produit sur le rendement de l'estérification:

a-Choix des paramètres:

Cocher: élimination instantanée de C; $n_{A0}=300$; $n_{B0}=300$; $n_{C0}=n_{D0}=0$ et 75/20/10

b-Résultats:

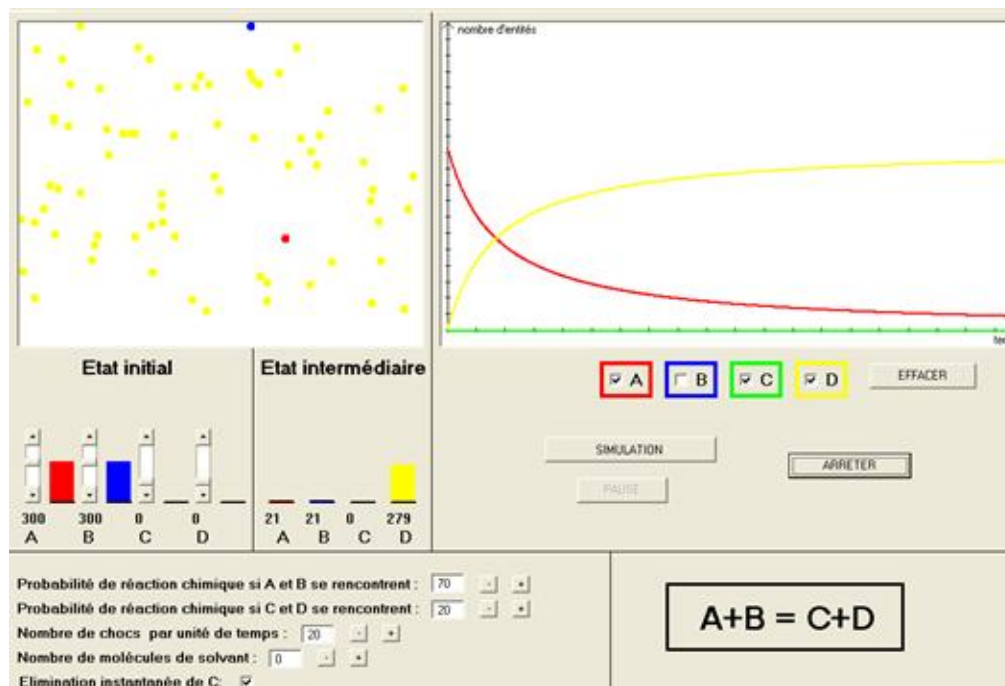
n_{Deq} tend vers la valeur 300, A et B disparaissent complètement, la réaction est donc totale et le rendement de 100%.

Ce résultat était prévisible si l'on tient compte de l'expression de la constante d'équilibre.

$$K = \frac{[D]_{eq} \cdot [C]_{eq}}{[A]_{eq} \cdot [B]_{eq}} = 4$$

$[C]_{eq}$ étant nul, $[A]_{eq}$ et donc $[B]_{eq}$ ne peuvent tendre que vers zéro pour donner une forme indéterminée à K.

L'élimination d'un produit déplace l'équilibre dans le sens de la formation de ce produit et améliore le rendement.



c-Comment éliminer un produit?

Dans le cas de l'estérification il est possible d'éliminer l'ester au fur et à mesure qu'il se forme par distillation du mélange réactionnel. Pour cela, il faut que la température d'ébullition de l'ester soit nettement inférieure à celles des autres réactifs (voir exercice).

On peut aussi éliminer l'eau pour empêcher l'hydrolyse par la méthode «Dean stark».

6- Influence de la nature de l'acide et de l'alcool:

Les rendements des réactions d'estérification et d'hydrolyse dépendent très peu de la nature de l'acide carboxylique mis en jeu. En revanche ils dépendent nettement de la classe de l'alcool utilisé et décroissent d'un alcool primaire à un alcool tertiaire.

Pour simuler la réaction avec un alcool secondaire, il suffit de diminuer la valeur de la probabilité de «choc efficace» entre A et B.

Fixons: $n_0 = n_A = n_B = 300$, $n_C = n_D = 0$

Paramètres de réglages choisis: 5/40/10.

Déclencher la réaction: «simulation».

Le rendement n'est plus que de 40% environ