

TP 10 : saponification de l'éthanoate d'éthyle : étude cinétique et développement industriel

Conformément à la définition proposée par le dictionnaire Larousse , la saponification est une transformation des matières grasses en savons (produit d'hygiène de base) par hydrolyse alcaline .

Cette transformation a été l'objet de nombreuses études , notamment pour déterminer son mécanisme ; il a été observé que cette réaction est totale , qu'elle admet une vitesse d'ordre 2. Elle est développée à l'échelle industrielle .

L'objectif de ce TP est de déterminer sur l'exemple de la saponification de l'éthanoate d'éthyle les grandeurs cinétiques caractéristiques (ordre partiel et constante de vitesse) et de comparer les performances de divers réacteurs .

Q1. Ecrire l'équation bilan de la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle et indiquer le mécanisme réactionnel communément admis .


Première partie : Etude cinétique de la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle

Q2. On suppose que la vitesse de la réaction admet un ordre partiel par rapport à chacun des réactifs . En déduire l'expression de la loi de vitesse , on notera k la constante de vitesse. Rappeler de quelle grandeur dépend cette constante de vitesse.

Q3. Proposer une méthode permettant de déterminer l'ordre global et un ordre partiel . Justifier que la conductimétrie est une méthode adaptée au suivi cinétique de la réaction.

Q4. Préparation des solutions de réactifs

■ On dispose d'éthanoate d'éthyle dont les caractéristiques sont indiquées ci-dessous :

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ Numéro CAS: 141-78-6	Poids moléculaire: 88,11 g/mol Point d'ébullition: 77,1 °C (1013 hPa) Point de fusion: -83 °C Densité : 0,902 (20 °C) Point éclair: -4 °C Pureté > 99%	
---	---	---

Préparer 200 mL d'une solution aqueuse d'éthanoate d'éthyle de concentration $C = 0,2 \text{ molL}^{-1}$. On désigne par S_a cette solution.

■ Pour s'assurer de la concentration de la solution de soude fournie (solution désignée par S_b), procéder à un titrage acido basique sur un échantillon de 5 mL en utilisant un indicateur coloré ; le choix de cet indicateur coloré devra être justifié. Une solution d'acide chlorhydrique titrée ($C = 0,2 \text{ molL}^{-1}$) est fournie.

Q5. Première expérience

5a. Mettre en œuvre le protocole suivant :

- Dans deux béchers de 150 mL, introduire respectivement 50 mL des solutions S_a et S_b ; vérifier que les deux solutions sont à la même température.
- Placer le bécher contenant la solution de soude sur un agitateur magnétique, y plonger la cellule conductimétrique. Noter la valeur de la conductivité σ_{b1} de cette solution.
- Introduire rapidement les 50 mL de la solution d'éthanoate d'éthyle dans le bécher, déclencher le chronomètre et noter la valeur de la conductivité σ_{01} juste après avoir réalisé le mélange.
- Relever les valeurs de la conductivité en fonction du temps sur une durée de 15 minutes et sauvegarder les résultats dans un fichier `Experience1.rw3`.
- Conserver le mélange afin de pouvoir noter la conductivité $\sigma_{\infty 1}$ après une durée de l'ordre de 1 heure

5b. Commenter les valeurs de σ_{b1} et σ_{01} .

5c. Exprimer la conductivité du mélange réactionnel en fonction de l'avancement volumique de la réaction puis en fonction du temps pour un ordre global égal à 2.

Exploiter les mesures expérimentales afin de vérifier cet ordre global et de déterminer la valeur de la constante de vitesse

Q6. Deuxième expérience

6a. Reprendre le protocole expérimental du 5a en mélangeant 50 mL de la solution S_a et 5 mL de la solution S_b diluée de moitié.

On notera σ_{b2} et σ_{02} et $\sigma_{\infty 2}$ les valeurs particulières de la conductivité.

6b. Montrer que cette expérience permet de déterminer un ordre partiel, le faire et conclure.

Q7. En vous inspirant des deux expériences précédentes, proposer une troisième expérience permettant de déterminer l'énergie d'activation.

Données :

▪ Indicateurs colorés et zones de virage

Indicateur	Couleur Forme acide	Couleur Forme basique	Largeur de la zone de virage
Hélianthine	rouge	jaune	3,1 - 4,1
Vert de bromocrésol Rhodamine	Jaune	Bleu	3,8 - 5,4
Bleu de bromothymol	Jaune	Bleu	6,0 - 7,6
Phénolphtaléine	Incolore	Rose	8,3 - 10

▪ Conductivités molaires ioniques à dilution infinie à 25°C

$$\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 50,1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \quad \lambda^\circ(\text{HO}^-) = 198,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \quad \lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 40,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Deuxième partie : Comparaison des performances de différents réacteurs

Dans toute la suite , on désigne par A l'acétate d'éthyle et par B l'ion hydroxyde HO⁻

A-Etude de la réaction de la réaction de saponification dans un réacteur semi-fermé isotherme.

On dispose

- d'une solution aqueuse d'acétate d'éthyle S_A de concentration C_A = 0,200 molL⁻¹
- d'une solution aqueuse de soude de concentration S_B de concentration C_B = 0,300 molL⁻¹

On utilisera la loi de vitesse établie dans la première partie .

On note X le taux de conversion de l'acétate d'éthyle A ; l'objectif recherché est un taux de conversion de A de 95 %

La réaction de saponification de l'acétate d'éthyle est mise en oeuvre dans un réacteur semi-fermé qui contient l'intégralité du réactif A (V_A=30,0 L) et dans lequel on ajoute progressivement le réactif B avec un débit volumique Q_B égal à 2,50 L/min pendant les 10 premières minutes de la réaction. À la dixième minute, le réacteur n'est plus alimenté et la réaction continue en mode fermé.

A1. Donner la relation permettant de calculer le volume de la phase liquide à l'instant t

A2. Écrire le bilan de matière sur le réactif A pour t∈[0 ;10 min]. On rappelle que le volume de la phase liquide au sein du réacteur varie dans le temps.

A3. Établir l'équation différentielle (1) qui régit l'évolution temporelle du taux de conversion de A pendant la phase d'alimentation en réactif B.

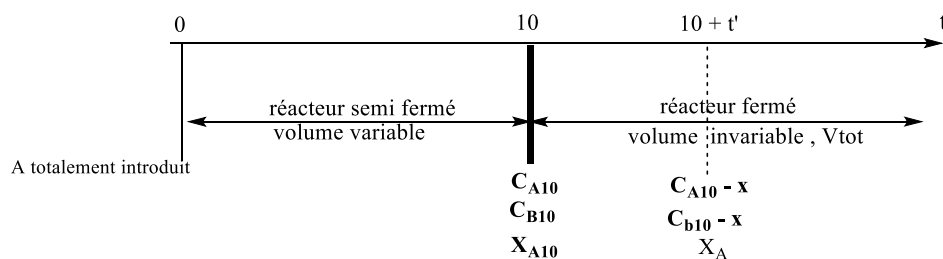
A4 Réaliser l'intégration de l'équation différentielle avec **odeint** pour déterminer le taux de conversion de A au bout de 10 minutes de réaction.

Le tableau des valeurs du taux d'avancement pour t < 10 minutes renvoyé par la fonction odeint est noté X_{sf}

Faire afficher le taux de conversion au bout des dix minutes , X₁₀

A5. Déterminer les concentrations de l'acétate d'éthyle et des ions hydroxydes au bout des 10 premières minutes de réaction , on notera ces concentrations respectivement C_{A10} et C_{B10}.

A6. On note x l'avancement de la réaction après les 10 premières minutes de telle sorte que les concentrations en acétate d'éthyle et en ions hydroxydes s'expriment selon C_A = C_{A10} - x et C_B = C_{B10} - x lors du fonctionnement en mode fermé conformément au schéma suivant :



Etablir l'équation différentielle (2) vérifiée par x , la résoudre analytiquement et en déduire la durée totale nécessaire à l'obtention du taux de conversion de A de 95 % .

A7. On souhaite tracer les variations du taux de conversion X_A en fonction de t pour une durée supérieure à 10 minutes .

Pour t > 10 min , établir l'équation différentielle (3) vérifiée par le taux de conversion X ; on introduira le volume total V_{tot} , la quantité de matière totale introduite pour B , n_B et la quantité de matière totale introduite pour A , n_A .

A8 .Réaliser l'intégration de l'équation différentielle (3) avec **odeint** .

Le tableau des valeurs du taux d'avancement pour $t > 10$ minutes renvoyé par la fonction odeint est noté X_f .

A9. Tracer sur un même graphe les variations de X pour $t < 10$ min et pour $t > 10$ min ainsi que la droite horizontale $X = 0,95$.

Ces courbes sont-elles compatibles avec la réponse à la question **A6** ?

A10. Déterminer la durée nécessaire à l'obtention du taux de conversion de 95 % pour un réacteur strictement fermé (les deux solutions aqueuses auraient été alors introduites totalement à $t = 0$ avec des volumes $V_A = 30$ L et $V_B = 25$ L).

Commenter.

B-Etude de la réaction de la réaction de saponification dans un réacteur fermé adiabatique.

Les réactifs sont introduits dans les mêmes conditions qu'à la question A10 et à une température $\theta = 21,6$ °C

La réaction est légèrement exothermique et son enthalpie standard, supposée constante sur le domaine de température d'intérêt, vaut, $\Delta_r H^\circ = -48,657$ kJ/mol.

L'énergie d'activation de la réaction E_a est de 103 818 J/mol et le facteur pré-exponentiel, A , est égal à 1.75×10^{19} L/(mol.min).

B1. Écrire les bilans de matière et d'énergie. Mettre ces bilans sous forme de deux équations aux dérivées partielles représentant l'évolution du taux de conversion de A et de la température T en fonction du temps. Montrer que les deux équations différentielles sont couplées.

B2 Compléter le Python code pour obtenir l'évolution du taux de conversion de A et de la température en fonction du temps. Réfléchir au choix du temps final pour l'intégration.

Les tableau des valeurs respectifs du taux d'avancement et de la température seront notés X_{ad} et T_{ad}

Tracer sur deux graphes l'évolution temporelle de ces deux grandeurs.

B3. Comparer le temps nécessaire pour obtenir 95% de conversion avec ceux trouvés à la partie A.

Annexe 1 : Utilisation de la fonction odeint pour résoudre une équation différentielle ou un système d'équations différentielles

■ La fonction `odeint` doit être chargée à partir du module `scipy.integrate` :

Chargement du module : `from scipy.integrate import odeint`

■ Cette méthode de résolution numérique ne concerne que des équations différentielles du 1^{er} ordre que l'on peut mettre sous la forme : $f'(t) = F(f(t), t)$.

f est la fonction de la variable t que l'on cherche à déterminer, $f'(t)$ désigne la fonction dérivée (par rapport à la variable t) de f .

La valeur de f à l'instant t_0 doit être connue (*condition initiale*)

■ Principe de la résolution :

On se donne un vecteur $t = (t_0, t_1, \dots, t_n)$ qui donne l'échantillon de temps sur lequel on veut résoudre le problème. Partant de $f_0 = f(t_0)$ qui est imposé, on calcule de proche en proche des approximations f_1, f_2, \dots, f_n de $f(t_1), f(t_2), \dots, f(t_n)$ en utilisant les valeurs de la dérivée de f , c'est-à-dire la fonction F .

■ Utilisation de `odeint`

① Créer un tableau numpy des valeurs de la variable dont dépend la fonction f cherchée, solution de l'équation différentielle. Ainsi, par exemple, pour l'équation différentielle décrite ci-dessus, la variable est le temps t ; on crée le tableau numpy $T = \text{np.linspace}(\text{min}, \text{max}, \text{nombre de valeurs})$

② Définir la fonction F

③ Introduire la fonction `odeint` sachant qu'elle renvoie un tableau numpy, les paramètres d'entrée de la fonction `odeint` sont la fonction F , la condition initiale et le tableau numpy des valeurs de la variable selon la syntaxe

`Odeint(F, [f0], T)`

Conditions initiales

Le tableau numpy renvoyé contient les valeurs de la fonction f pour les différentes valeurs de la variable contenues dans l'intervalle choisi.

La fonction `odeint` peut être utilisée pour résoudre un système d'équations en vectorisant.

■ Exemples

Exemple 1 : résolution de l'équation différentielle $\frac{dC}{dt} = -kC$ avec $C(t=0) = 0.01 \text{ molL}^{-1}$

$T = \text{np.linspace}(0, 500, 1000)$

def $F(C, t)$:

return $(-k * C)$

sol = `odeint(F, [0.01], T)`

Exemple 2 : résolution du système d'équations
$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = -k * C_1 \\ \frac{dC_2}{dt} = k * C_1 - k_2 * C_2 + 4 * t \end{cases}$$
 avec les conditions initiales $C_1(t=0) = 0.01 \text{ molL}^{-1}$ et $C_2(t=0) = 0$

$T = \text{np.linspace}(0, 500, 1000)$

def $F(C, t)$:

$C_1, C_2 = C[0], C[1]$

Return $(-k * C_1, k * C_1 - k_2 * C_2 + 4 * t)$

sol = `odeint(F, [0.01, 0], T)`

$C_1 = \text{sol[:, 0]}$ tableau contenant les valeurs de C_1 pour les différentes valeurs de la variable t

$C_2 = \text{sol[:, 1]}$ tableau contenant les valeurs de C_2 pour les différentes valeurs de la variable t