



BLAISE PASCAL  
PT 2024-2025

DM 4 – à rendre mercredi 9 octobre

Correction

# Enthalpie de réaction

## Synthèse de l'éthylène glycol

### A - Bilan de matière

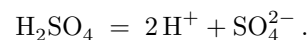
1 La quantité de matière d'oxyde d'éthylène introduite vaut

$$n_1 = C_1 V = 0,2 \text{ mol.}$$

Le tableau d'avancement s'écrit :

	$C_2H_4O$	+	$H_2O$	$\longrightarrow$	$C_2H_6O_2$
initial	$n_1$		excès		0
en cours	$n_1 - \xi$		excès		$\xi$
final	$n_1 - \xi_F = 0$		excès		$\xi_F = n_1$

2 La réaction de dissolution de l'acide sulfurique est totale (acide fort) et s'écrit



La quantité de matière de  $H^+$  libérés vaut donc  $2C_2V$ , dans un volume total  $2V$ , d'où

$$[H^+] = C_2.$$

### B - Étude cinétique

3  $C_2H_4O$  étant un réactif avec un nombre stœchiométrique de 1,

$$r = -\frac{d[C_2H_4O]}{dt} = k[H^+][C_2H_4O].$$

Puisque  $k$  et  $[H^+]$  sont deux constantes, cette équation se résout en

$$[C_2H_4O] = \lambda e^{-k[H^+]t}.$$

À l'instant initial,

$$[C_2H_4O] = \lambda = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{expr}}}{\lambda} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{CI}}}{\frac{n_1}{2V}} = \frac{C_1}{2}$$

d'où on déduit

$$[C_2H_4O](t) = \frac{C_1}{2} e^{-k[H^+]t}.$$

4 Le temps de demi-réaction est défini par

$$[C_2H_4O](t_{1/2}) = \frac{[C_2H_4O](t=0)}{2} = \frac{C_1}{4}.$$

Ainsi,

$$\frac{C_1}{2} e^{-k[H^+]t_{1/2}} = \frac{C_1}{4} \quad \text{soit} \quad e^{-k[H^+]t_{1/2}} = \frac{1}{2} \quad \text{donc} \quad -k[H^+]t_{1/2} = \ln \frac{1}{2}$$

ce qui conduit à

$$k = \frac{\ln 2}{[\text{H}^+]t_{1/2}} = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

5 On en déduit

$$A = k e^{+E_a/RT} = 5,1 \cdot 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

6 Par définition de la vitesse de réaction, qui a lieu dans un volume  $2V$ ,

$$r = \frac{1}{2V} \frac{d\xi}{dt} \quad \text{donc} \quad d\xi = 2V r dt = 2V k [\text{H}^+] [\text{C}_2\text{H}_4\text{O}](t) dt.$$

En exprimant  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}](t) = (n_1 - \xi)/2V$ , sachant que  $[\text{H}^+] = C_2$ , et avec la loi d'Arrhénius, il vient

$$d\xi = A e^{-E_a/RT} C_2 (n_1 - \xi) dt.$$

### C - Étude thermodynamique

7 La transformation a lieu en solution aqueuse. En tant que solvant, l'eau est en très large excès devant toutes les autres espèces chimiques. Négliger leur contribution à la capacité thermique du mélange et ne considérer que celle de l'eau est donc une approximation justifiée. Les 200 mL de solution ont une masse de  $m = 200$  g, à laquelle il faut ajouter la masse équivalente en eau du calorimètre :

$$C = (m + \mu)c = 945 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

8 Pendant la durée  $dt$ , l'avancement de la réaction augmente de  $d\xi$  et la température de  $dT$  de manière adiabatique. Ainsi,

$$dH \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P transf}}}{=} 0 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transf}}}{=} \Delta_r H^\circ d\xi + C dT$$

d'où on déduit

$$dT = -\frac{\Delta_r H^\circ}{C} d\xi.$$

### D - Résolution numérique

9 Le pas de temps doit être choisi très inférieur au temps de demi-réaction, d'autant plus que la réaction en réacteur adiabatique sera plus rapide qu'en réacteur isotherme à  $55^\circ\text{C}$ . On peut prendre par exemple

$$\Delta t = \frac{t_{1/2}}{500} = 0,004 \text{ min}.$$

10 11 12 Voir le notebook Capytale 82c7-4036908. Ne connaissant pas à l'avance le nombre d'itérations mais une condition de terminaison, c'est bien sûr une boucle **while** qu'il faut utiliser et des **append** à chaque itération.