



BLAISE PASCAL
PT 2024-2025





DM 4 – à rendre mercredi 9 octobre

Enthalpie de réaction

Travailler avec vos cours et TD ouverts est **chaudement recommandé** : un DM est un entraînement, pas une évaluation. Réfléchir ensemble est une bonne idée, mais le travail de rédaction doit être individuel. En cas de besoin, **n'hésitez pas à me poser des questions**, à la fin d'un cours, par mail ou via l'ENT.

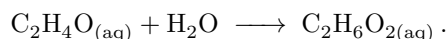


Flasher ou cliquer pour accéder au corrigé

Ceinture		Travail à réaliser
	Ceinture blanche	Facultatif, mais si vous le rendez, les parties A et B au moins doivent être traitées
	Ceinture jaune	Facultatif, mais si vous le rendez, les parties A et B au moins doivent être traitées
	Ceinture rouge	Facultatif, mais si vous le rendez, tout le sujet doit être traité
	Ceinture noire	Facultatif, mais si vous le rendez, tout le sujet doit être traité

Synthèse de l'éthylène glycol

Cet exercice s'intéresse à la synthèse de l'éthylène glycol $C_2H_6O_2$. Cette molécule est connue du grand public en tant qu'additif anti-gel dans le liquide de refroidissement des véhicules, mais les deux tiers de sa production sont utilisés comme précurseurs de la synthèse de polymères textiles ou d'emballage. L'éthylène glycol est synthétisé à partir d'éthylène, via un intermédiaire d'oxyde d'éthylène C_2H_4O qui réagit avec l'eau selon la réaction totale d'équation :



Cette réaction est catalysée en milieu acide, et son rendement peut atteindre 90 % en présence d'excès d'eau.

On étudie ici la deuxième étape de cette synthèse, à l'échelle d'un laboratoire d'enseignement. Dans un calorimètre parfaitement calorifugé, on mélange $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'oxyde d'éthylène à $C_1 = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à $C_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les deux solutions et le calorimètre sont préchauffés à $T_0 = 55^\circ\text{C}$ avant mélange. Le but de l'exercice est de déterminer numériquement la durée de la réaction et la température finale du mélange.

Document 1 : Principe de résolution

Le principe de résolution repose sur l'imbrication la température du système et l'avancement de la réaction. En effet, la réaction étant exothermique, la température dépend de l'avancement via l'enthalpie de réaction. En parallèle, la loi d'Arrhénius indique que la vitesse de réaction est d'autant plus élevée que la température est élevée, donc l'avancement évolue d'autant plus vite.

La mise en équation cinétique et thermodynamique conduit donc à un système de deux équations différentielles couplées, résoluble grâce à la méthode d'Euler. Le schéma numérique est le suivant :

- ▷ Partant d'un instant t et des valeurs $\xi(t)$ et $T(t)$, on considère une évolution d'une durée dt ;
- ▷ Grâce à l'étude cinétique à la température $T(t)$, on calcule la variation d'avancement $d\xi$ pendant cette durée ;
- ▷ Grâce à l'étude thermodynamique, on calcule la variation de température dT due à la variation d'avancement $d\xi$;
- ▷ On en déduit les nouvelles valeurs $\xi(t + dt) = \xi(t) + d\xi$ et $T(t + dt) = T(t) + dT$;
- ▷ On réitère la procédure à partir de ce nouvel état jusqu'à la fin de la réaction.

Données :

- ▷ constante des gaz parfaits $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- ▷ enthalpie standard de la réaction étudiée $\Delta_r H^\circ = -25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, supposée indépendante de la température ;
- ▷ capacité thermique de l'eau $c = 4,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$.

A - Bilan de matière

- 1 - Calculer la quantité de matière n_1 d'oxyde d'éthylène introduite, et construire le tableau d'avancement de la transformation.
- 2 - L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide fort, c'est-à-dire totalement dissocié en solution. Écrire sa réaction de dissolution et en déduire $[\text{H}^+]$ en fonction de C_2 .

B - Étude cinétique

Dans les conditions expérimentales retenues, la loi de vitesse s'écrit

$$r = k [\text{H}^+] [\text{C}_2\text{H}_4\text{O}].$$

On rappelle que la constante cinétique k est reliée à la température par la loi d'Arrhénius,

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

où $E_a = 75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ est l'énergie d'activation de la réaction.

- 3 - En supposant $k = \text{cte}$ pour cette question, déterminer l'expression de $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}](t)$.
- 4 - Dans un réacteur maintenu à la température constante $T_0 = 55^\circ\text{C}$, on mesure un temps de demi-réaction de 2 minutes. En déduire la valeur de k à cette température, sans oublier son unité.
- 5 - Déterminer la valeur du facteur pré-exponentiel A de la loi d'Arrhénius, sans oublier son unité. On suppose cette valeur indépendante de la température.
- 6 - Montrer que la variation d'avancement $d\xi$ pendant une durée infinitésimale dt s'écrit

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

C - Étude thermodynamique

La capacité thermique C du milieu réactionnel est supposée indépendante de l'avancement de la réaction, égale à celle de l'eau. De plus, le calorimètre est décrit par sa valeur en eau $\mu = 25 \text{ g}$ (masse d'eau qui a la même capacité thermique que le calorimètre).

- 7 - Pourquoi supposer C indépendante de ξ est-il une approximation pertinente ? La calculer.
- 8 - Procéder à un bilan enthalpique pour la durée dt , associée à la variation élémentaire d'avancement $d\xi$. En déduire la variation de température dT pendant dt .

D - Résolution numérique

Le code est à écrire sur le notebook Capytale 77a3-4037021, où sont déjà entrées des valeurs numériques.

Une difficulté que pose la résolution est que sa durée est inconnue, si bien que l'on ne connaît pas à l'avance le nombre de pas de temps nécessaires au calcul. On choisit donc de partir de listes vides `lst_t`, `lst_xi` et `lst_T` que l'on incrémentera tant que l'avancement sera inférieur à 99,9 % de sa valeur finale. On notera `t`, `xi` et `T` les valeurs courantes.

- 9 - On rappelle que le temps de demi-réaction à 55°C est de 2 minutes. Proposer une valeur adéquate du pas de temps dt .
- 10 - Coder l'algorithme de résolution décrit dans le document introductif, directement dérivé de la méthode d'Euler, pour compléter les trois listes¹.
- 11 - Indiquer la température finale et la durée de la réaction.
- 12 - Sur deux figures différentes, représenter la température et l'avancement en fonction du temps.

1. Il n'est pas interdit de regarder la fiche outil sur la méthode d'Euler, au contraire !