

Centrale MP 2013 (partie chimie)
Le mélange eau-glycol

IV. Obtention de l'éthylèneglycol ou glycol

IV.A. Un bilan de matière, conduit conjointement pour les deux réactions, mène aux expressions suivantes des concentrations limites $[O]_{\infty}$, $[E]_{\infty}$, $[H_2O]_{\infty}$ et $[D]_{\infty}$ (avec C_0 = concentration initiale = 1,0 mol.L⁻¹) :

Concentration	Argument
$[O]_{\infty} = C_0 - \xi_{V1\infty} - \xi_{V2\infty}$	<i>O est consommé par les réactions (1) et (2)</i>
$[E]_{\infty} = \xi_{V1\infty} - \xi_{V2\infty}$	<i>E est produit par (1) et consommé par (2)</i>
$[H_2O]_{\infty} = C_0 - \xi_{V1\infty}$	<i>H₂O est consommé par (1)</i>
$[D]_{\infty} = \xi_{V2\infty}$	<i>D est produit par (2)</i>

IV.B. En utilisant la définition de la vitesse volumique de chacune des deux réactions, on obtient le système d'équations différentielles suivant :

$$v_1 = k_1[O][H_2O] \Leftrightarrow \frac{d\xi_{V1}}{dt} = k_1(1 - \xi_{V1} - \xi_{V2})(1 - \xi_{V1})$$

$$v_2 = k_2[O][E] \Leftrightarrow \frac{d\xi_{V2}}{dt} = k_2(1 - \xi_{V1} - \xi_{V2})(\xi_{V1} - \xi_{V2})$$

IV.C. Attribution des courbes :

Courbe	Espèce	Argument
(a)	H ₂ O	<i>Consommé par (1) : cette concentration ne peut que diminuer.</i>
(b)	O	<i>Consommé par (1) et par (2), cette concentration diminue plus que celle de H₂O.</i>
(c)	D	<i>Formé par (2) après un temps d'induction nécessaire pour que [E] devienne suffisante.</i>
(d)	E	<i>Formé par (1) et consommé plus vite par (2) : l'espèce ne s'accumule pas dans le milieu</i>

Par lecture graphique, on accède aux valeurs limites de l'avancement pour chaque réaction :

- $\xi_{V1\infty} = 1 - [H_2O]_{\infty} = 0,55$ mol et
- $\xi_{V2\infty} = [D]_{\infty} = 0,45$ mol

Ce qui permet de vérifier que les 4 relations établies en IV.A sont vérifiées.

IV.D.1. Les concentrations sont le facteur cinétique mis en jeu ici. En augmentant la concentration molaire de l'eau, les chocs entre O et H₂O deviennent plus probables ce qui tend à augmenter significativement la vitesse de la première réaction par rapport à celle de la seconde.

IV.D.2. Nouvelle attribution des courbes :

Courbe	Espèce	Argument
(e)	O	<i>Consommé par (1) et par (2), cette concentration ne peut que diminuer.</i>
(f)	E	<i>Formé plus vite par (1) que consommé par (2), E s'accumule cette fois.</i>
(g)	D	<i>Formé après un temps d'induction nécessaire pour que [E] soit suffisante.</i>

Le rapport $[E]_{\infty}/[D]_{\infty}$ est de l'ordre de 10 (contre 4,5 précédemment), ce qui tend à prouver que la synthèse pourrait être rendue plus sélective dans ces conditions.

V. Utilisation comme mélange anti-gel

V.A. Etude thermodynamique du mélange

V.A.1. La loi de Kirchhoff donne l'évolution de l'enthalpie standard d'un processus physico-chimique avec la température. Ainsi, pour la « réaction » de fusion $H_2O(s) = H_2O(l)$, on obtient :

$$\frac{d\Delta_{fus}H^\circ}{dT} = \Delta_f C_p^\circ = C_{p,m}^\circ(H_2O, l) - C_{p,m}^\circ(H_2O, s) = 39,12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Soit, par intégration entre $T_0 = 273,15 \text{ K}$ et T , on obtient :

$$\Delta_{fus}H^\circ(T) = \Delta_{fus}H^\circ(273,15 \text{ K}) + 39,12 (T - 273,15) \quad (\text{en J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

V.A.2.a. En négligeant l'effet de la pression sur le potentiel chimique des phases condensées :

H_2O (solide pur)	$\mu(H_2O(s), T, P) = \mu^\circ(H_2O(s))$
H_2O (en mélange liquide idéal)	$\mu(H_2O(l), T, P, x_2) = \mu^\circ(H_2O(l)) + RT \cdot \ln(x_2)$

V.A.2.b. L'égalité des potentiels chimiques peut être évoquée à l'équilibre de l'eau sous les deux phases :

$$\mu(H_2O(s), T, P) = \mu^\circ(H_2O(l), T, P, x_2)$$

$$\mu^\circ(H_2O(s)) = \mu^\circ(H_2O(l)) + RT \cdot \ln(x_2)$$

$$\Delta_{fus}G^\circ(H_2O) = \mu^\circ(H_2O(l)) - \mu^\circ(H_2O(s)) = -RT \cdot \ln(x_2)$$

$$\frac{\Delta_{fus}G^\circ(H_2O)}{T} = -R \ln(x_2)$$

La relation de Gibbs-Helmholtz permet ensuite de déduire la relation demandée :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_{fus}G^\circ(H_2O)}{T} \right) = - \frac{\Delta_{fus}H^\circ}{T^2}$$

$$R \frac{d \ln(x_2)}{dT} = \frac{\Delta_{fus}H^\circ}{T^2}$$

V.A.2.c. Avec $T = 246,75 \text{ K}$ ($= -27^\circ \text{C}$), la formule donne : $x_2 = 0,77$.

Les hypothèses utilisées ici conduisent à prévoir une fraction molaire du glycol dans le mélange antigel de 23 %.

V.B. Dosage d'un antigel

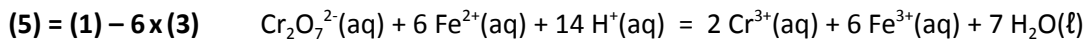
V.B.1. Demi-équations électroniques associées aux couples mis en jeu pendant le dosage :

Couple	Demi-équation
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	(1) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- = 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\ell)$
$(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	(2) $2 (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})(\text{aq}) + 10 \text{H}^+(\text{aq}) + 10 \text{e}^- = \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\ell)$
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	(3) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 1 \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

V.B.2. L'étape 1 est l'oxydation du glycol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ par un excès d'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



L'étape 2 est la réduction, par les ions Fe^{2+} , de l'excès d'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



V.B.3. En notant $n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{introduit}}$ la quantité de matière introduite de cet ion pour réagir lors de l'étape 1, supposée totale, un bilan de matière conduit à :

$$(6) \quad n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{introduit}} = n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{restant}} + \frac{5}{3} n_{\text{glycol}}$$

A l'équivalence de la réaction de titrage (5), les quantités de matière des réactifs sont reliées par :

$$(7) \quad n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{restant}} = \frac{1}{6} n_{\text{Fe}^{2+}, \text{équivalence}}$$

Soit, en combinant les équations (6) et (7),

$$(8) \quad n_{\text{glycol}} = \frac{3}{5} \left(n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{introduit}} - \frac{1}{6} n_{\text{Fe}^{2+}, \text{équivalence}} \right)$$

V.B.4. En faisant intervenir les concentrations et volumes utilisés par l'énoncé, ainsi que le facteur de dilution (200) utilisé pour passer de l'antigel commercial à la solution titrée, ces équations deviennent :

$$C_3 = \frac{3}{5V_3} \left(C_1 V_1 - \frac{1}{6} C_2 V_{eq} \right) = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C = 200 \cdot C_3 = 7,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

V.B.5. L'antigel a donc une concentration massique en glycol égale à 456 g.L⁻¹. Par ailleurs, 1,0 L de ce mélange a une masse de 1,06 kg.

	Glycol	Eau
Masse	456 g	604 g
Qt de matière	7,4 mol	33,5 mol
Fraction molaire	18 %	82 %

La valeur obtenue par l'expérience (18 %) diffère de celle prévue théoriquement (23 %), ce qui tend à invalider les hypothèses faites dans le calcul théorique. Le mélange liquide eau-glycol n'est vraisemblablement pas idéal.

