

DS n°5 : corrigé

Centrale PC 2023

I Solutions aqueuses de $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$

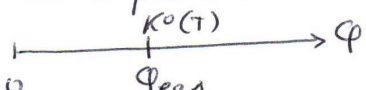
I A Synthèse industrielle

IA1) Oxyde d'éthylène

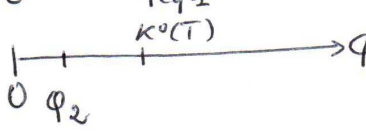
Q1) Par convention, $\forall T$, $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2\text{g}) = 0$ car O_2g est l'état standard de référence de l'élément oxygène

Q2) Pour la réaction I-1 : $Q_r = \frac{P_{\text{Ox}}}{P_{\text{O}_2}^{1/2}} \cdot P^{0/2} = \frac{y_{\text{Ox}}}{y_{\text{O}_2}^{1/2}} \times \sqrt{\frac{P_0}{P}}$

choix de P Étudions l'augmentation de la pression initial à P_1 , état d'équilibre



modifions $P_2 > P_1$ à T constant



Q_r est une fonction décroissante de P donc à P_2 , $Q_2 < Q_1$

donc $Q_2 < K^0(T)$.

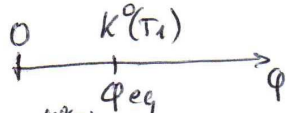
Après perturbation, la réaction avance dans le sens direct. La réaction est favorisée à haute pression d'où le choix industriel de 10 bar.

choix de T loi de Hess $\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H_i^\circ = -100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

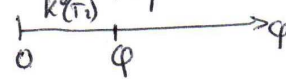
la réaction est exothermique.

loi de Van't Hoff $\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$ donc $K^0(T)$ est une fonction décroissante de T .

Si initialement à T_1 , il y a état d'équilibre



Si on modifie T_2 alors $K^0(T_2) < K^0(T_1)$



donc la réaction recule.

la réaction est défavorisée à haute température

le choix de $T \in [220 - 230^\circ\text{C}]$ provient d'un compromis avec la cinétique.

Q3) Considérons un cube de masse m et de volume d^3
 = une maille cfc de masse $\frac{4\pi}{N_A}$ et de volume a^3

Où a $\rho = \frac{m}{d^3} = \frac{4\pi}{N_A a^3} \Leftrightarrow d = a \sqrt[3]{\frac{m N_A}{4\pi}}$

or $a = 2\sqrt{2}R$ dans une cfc $\Rightarrow d = 2\sqrt{2}R \sqrt[3]{\frac{m N_A}{4\pi}}$

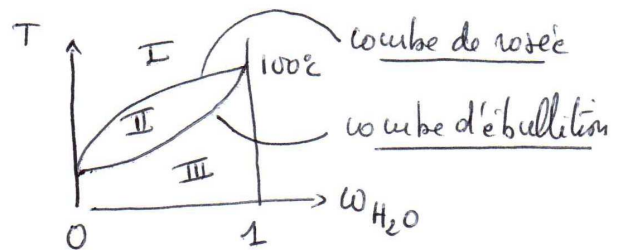
AN $d = 5,05 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

La surface du cube est $S = 6d^2 = 1,53 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 < 10 \text{ m}^2$

le cube de 1g d'argent ne peut pas servir de catalyseur.

IA2) NH₃

Q4) le diagramme de phase
 trois domaines notés
 I, II et III



domaine I : monophasique Vapeur contenant NH₃ et H₂O

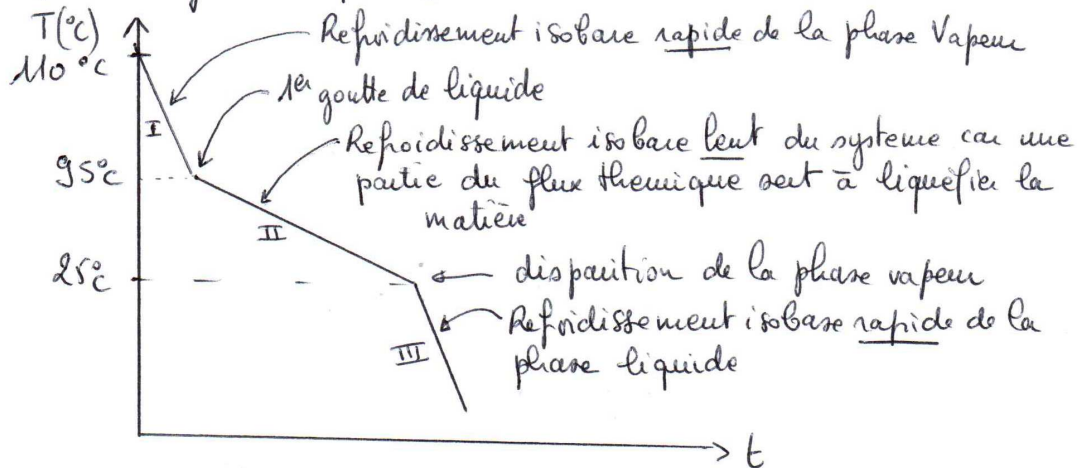
= III : mono — liquide = NH₃ et H₂O

= II : biphase

la phase Vapeur contient NH₃ et H₂O
 — liquide — NH₃ et H₂O

la courbe de rosée décrit la phase vapeur
 = d'ébullition " phase liquide

Q5) Analyse thermique (courbes annuées à ds drites)



domaine II

Il faut connaître $T, P, \omega_{H_2O}^V, \omega_{NH_3}^V, \omega_{H_2O}^L$ et $\omega_{NH_3}^L$ sont $X=6$

On sait que $\sum \omega_i^V = 1, \sum \omega_i^L = 1$
et $K_{vap H_2O} = \phi_{H_2O}, K_{vap NH_3} = \phi_{NH_3}$ } sont $Y=4$

Variance: $V = X - Y = 2$

Degré de liberté: $dg = 1$ car P a été choisi

Dans le domaine II, il reste 1 degré de liberté à l'expérimentateur. Ce dernier peut donc faire évoluer T par refroidissement sans rompre l'état d'équilibre du système.

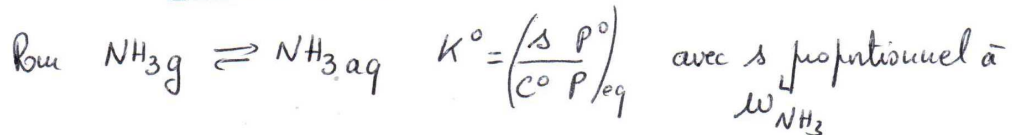
Q6) A $20^\circ C$ on lit sur le diagramme que le système est liquide

pour $\omega_{H_2O}^L \in [0,67; 1]$. On a donc au maximum

$$\frac{\omega_{NH_3}^L}{\omega_{H_2O}^L} = 0,33 = \frac{m_{NH_3}^L}{m_{NH_3}^L + m_{H_2O}^L} \Leftrightarrow \left| m_{NH_3}^L = \frac{\omega_{NH_3}^L m_{eau}^L}{1 - \omega_{NH_3}^L} \right.$$

AN $m_{NH_3}^L = 492g$ de NH_3 dissous au maximum.

la courbe d'ébullition est croissante, si T augmente, $\omega_{H_2O}^L$ aussi donc si T augmente, $\omega_{NH_3}^L$ diminue



loi de Van't Hoff: $\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} < 0$

La réaction de dissolution est exothermique.

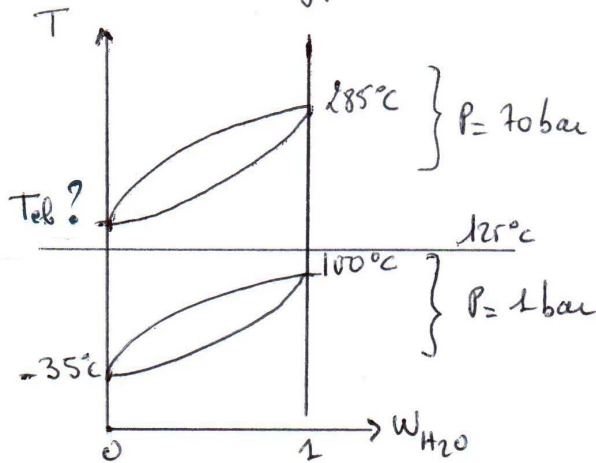
IA3) Ethanolamine

Q7) Hypothèse 1 le diagramme reste quasi-idéal à $P = 70$ bar donc sous forme fuséau

Hypothèse 2 $T_{eb}(eau 70 bar) \gg T_{eb}(eau 1 bar)$
et aussi $T_{eb}(NH_3 70 bar) \gg T_{eb}(NH_3 1 bar)$

Rq: Pour un soluté $i, s = n_i / V = m_i / (M_i \cdot V) = \omega_i^L \cdot m_{tot} / (M_i \cdot V)$ d'où le calcul en Q6)

Avec ces hypothèses on obtiendrait le graphique suivant



Si $T_{eb}(\text{NH}_3 \text{ 70 bar}) > 125^\circ\text{C}$
 alors quelque soit le mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$, il sera liquide à 125°C

Equilibre $\text{NH}_3 \text{ liq} = \text{NH}_3 \text{ gaz}$

$$K^\circ(T) = \frac{P}{P^\circ}$$

A $P = 1 \text{ bar}$, $T = -35^\circ\text{C}$ donc $K^\circ(T_{eb,1}) = 1$ car $P = P^\circ$

à $P = 70 \text{ bar}$, $T_{eb,70} = ?$ donc $K^\circ(T_{eb,70}) = 70$

Loi de Van't Hoff $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

si $\Delta_r H^\circ = \text{cte}$ (hypothèse d'Ellingham) alors

$$\ln K^\circ(T_{eb,70}) = \ln K^\circ(T_{eb,1}) - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_{eb,70}} - \frac{1}{T_{eb,1}} \right)$$

$$\Leftrightarrow T_{eb,70} \approx 410 \text{ K} = 137^\circ\text{C} > 125^\circ\text{C}$$

La forme du graphe est validée

Reste à vérifier l'hypothèse d'Ellingham...



D'après les flux molaires, pour l'oxyde d'éthylène

$F_{\text{Ox E}} = 100 \text{ kmol.h}^{-1}$ et $F_{\text{Ox S}} \approx 0$ donc la réaction est quantitative

Q9] 1^{er} principe dans le réacteur ouvert

$$\textcircled{1} P_{th} = \dot{D}_m (h_s - h_E) + P_{acc}$$

$P_{th} = 0$
 car réacteur
 adiabatique

$P_{acc} = 0$ en régime
 permanent

$$\textcircled{1} \Rightarrow 0 = \mathcal{D}_m (h_S - h_E)$$

$$\Rightarrow -\Delta_r H^\circ \nu V = \mathcal{D}_m C_{p \text{ moy}} (T_S - T_E)$$

le bilan de matière sur l'oxyde d'éthylène donne

$$\textcircled{2} \quad F_{\text{oxE}} - \nu V = F_{\text{oxS}} = 0$$

$$\textcircled{1} \text{ et } \textcircled{2} \Rightarrow -\Delta_r H^\circ F_{\text{oxE}} = \mathcal{D}_m C_{p \text{ moy}} (T_S - T_E)$$

$$\Rightarrow \boxed{T_S = T_E - \frac{\Delta_r H^\circ F_{\text{oxE}}}{\mathcal{D}_m C_{p \text{ moy}}}} \quad \text{AN: } \underline{T_S = 180^\circ \text{C}}$$

L'élévation de température dans le réacteur ouvert semble modérée.

Q10 le procédé décrit est continu ; il utilise un réacteur tubulaire (modélisé par un réacteur piston)
 Par rapport à un procédé discontinu, un réacteur continu évite les temps de maintenance (charge, décharge, nettoyage...).
 le procédé assure une production d'égale qualité dans le temps.

Q11 RPAC en régime permanent

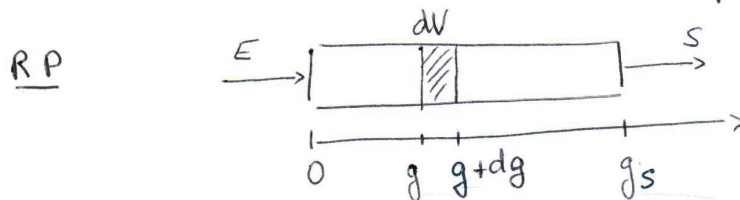
Bilan sur $\nabla V = \text{ox}$: $F_{\text{oxE}} - \nu V = F_{\text{oxS}}$

$$F_{\text{oxE}} - kV C_{\text{oxS}}^2 = F_{\text{oxE}} (1 - f)$$

si $\varphi_E = \varphi_S = \varphi$ $\varphi C_{\text{oxE}} - kV C_{\text{oxS}}^2 = \varphi C_{\text{oxE}} (1 - f)$

avec $x = \frac{V}{\varphi}$

$$\boxed{f(x) = \frac{kx}{1 + kx}} \quad \text{f taux d'avancement dépend de } x$$



Bilan dans la tranche dV

$$F_{\text{ox}} - \nu dV = F_{\text{ox}} + dF_{\text{ox}} \quad \text{avec } F_{\text{ox}} = F_{\text{oxE}} (1 - g)$$

$$\Leftrightarrow k C_{ox} dV = q C_{ox} E dg$$

$$\Leftrightarrow \int_0^{V_{RP}} k dV = q \int_0^{g_s} \frac{dg}{1-g}$$

$$\Leftrightarrow \frac{k V_{RP}}{q} = -\ln(1-g)$$

$$\Leftrightarrow kx = -\ln(1-g(x))$$

$$\Leftrightarrow \boxed{g(x) = 1 - e^{-kx}}$$

g taux d'avancement
dépend de x

python

```
import numpy as np
def f(x, k):
    return k*x / (1 + (k*x))
def g(x, k):
    return 1 - np.exp(-k*x)
```

Q12 Pour un même temps de passage, le taux de conversion d'un RP est meilleur que celui d'un RPAC.
Pour un même taux de conversion, il faut un temps de passage plus grand si on utilise un RPAC.