

Ex 1 : SYNTHÈSE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE H_3PO_4

L'un des procédés les plus utilisés pour former de l'acide phosphorique à partir du phosphore blanc est le procédé thermique. L'acide phosphorique ainsi obtenu présente une haute pureté et peut être utilisé dans les engrais ou pour des applications pharmaceutiques ou alimentaires.

La réaction est combustion du phosphore blanc de formule P_4 à l'état gazeux au contact de l'air pour former du pentaoxyde de diphosphore (P_2O_5) gazeux selon la réaction (1) qui sera étudiée à la question 1. Cette étape est réalisée dans un réacteur ouvert parfaitement agité continu isochore (RPAC), qui fonctionne en régime permanent stationnaire à une pression de 2 bar et à une température de 1700 K.

On s'intéressera dans cette partie uniquement à la première étape. Le schéma global du procédé thermique est présenté à la figure 5.

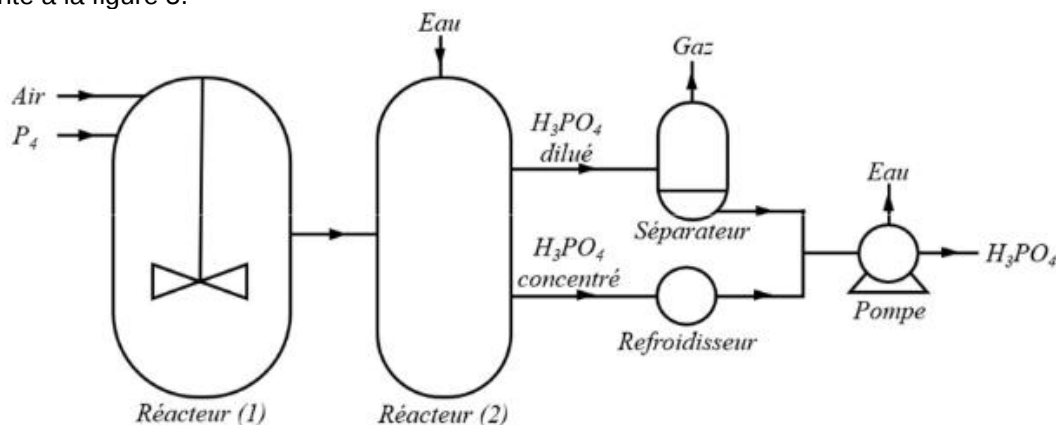


Figure 5 - Schéma du procédé thermique pour la production d'acide phosphorique

La constante thermodynamique d'équilibre de la réaction (1), écrite pour une mole de phosphore blanc, vaut $K_1^\circ = 10^{48}$, et l'enthalpie standard de la réaction est $\Delta_r H^\circ_1 = -3 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Écrire l'équation de la réaction (1). Indiquer l'influence d'une augmentation de pression à température constante sur cet équilibre à l'aide d'un raisonnement sur l'expression du quotient réactionnel. Indiquer ensuite l'influence d'une augmentation de température à pression constante sur cet équilibre.
2. Commenter les conditions réactionnelles retenues par les industriels.

Les débits en quantité de matière pour le phosphore blanc dans le réacteur (1) sont notés $F_e(P_4(g)) = 1.1 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ en entrée et $F_s(P_4(g))$ en sortie. Le débit en volume total en sortie de réacteur est $Q_{v,s} = 140 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$. Le taux de conversion au sein de ce réacteur est $X_s = 99,9 \%$. Le débit d'entrée d'air donc de $O_2(g)$ est beaucoup plus grand que celui de $P_4(g)$, on notera $F_e(O_2(g))$, le débit d'entrée de $O_2(g)$. La loi de vitesse de la réaction (1) peut s'écrire sous la forme : $v = k[P_4]$, avec une constante de vitesse $k = 50 \text{ s}^{-1}$.

3. Effectuer un tableau d'avancement de la réaction en flux molaire, en introduisant X_s .
4. Effectuer un bilan de matière sur le phosphore blanc au sein du réacteur (1). En déduire une relation entre la vitesse de réaction v , le volume V du réacteur et les débits en quantité de matière de phosphore blanc en entrée $F_e(P_4)$ et sortie $F_s(P_4)$.
5. Déterminer la valeur du volume du réacteur (1) pour un fonctionnement avec le taux de conversion souhaité.
6. Le taux de conversion obtenu en remplaçant le réacteur (1) par un réacteur RPAC de volume $V' = 6 \text{ m}^3$, le débit sortant étant inchangé, est $X'_s = 99,95 \%$. Commenter.
7. On souhaite maintenant dimensionner un réacteur piston. Déterminer la valeur du volume du réacteur piston pour un fonctionnement avec le taux de conversion souhaité, $X_s = 99,9\%$. Commenter.

Ex 2 : STOCKAGE DU DIHYDROGÈNE

Une difficulté importante pour l'utilisation du dihydrogène comme vecteur d'énergie est le stockage. Plusieurs méthodes sont possibles. Nous allons étudier les propriétés d'un stockage sous forme d'hydruure métallique. Le palladium cristallise dans une maille cubique à faces centrées de paramètre a .

8. Dessiner la maille du palladium
9. Indiquer quelle est la coordinence du palladium dans le métal.
10. Calculer la masse volumique du palladium.
11. Indiquer les types de sites interstitiels présents dans la maille, préciser leurs positions dans la maille et les dénombrer. Annoter le schéma de la question 8.
12. Déterminer le rayon des cavités formées pour chaque type de site.
13. Le rayon de l'ion hydruure est de 37 pm. En déduire la formule limite de type Pd_nH du composé d'insertion.
14. Déterminer la valeur de la masse de dihydrogène disponible par kilogramme de palladium.

15. Calculer $C_{vm}(Pd)$ la capacité volumique de stockage du dihydrogène sous forme d'hydruure métallique définie comme la masse de dihydrogène stocké par m^3 d'occupation réelle. Comparer la valeur obtenue à celle de H_2 gazeux sous P° à 25 °C.

Données :

masses molaires : palladium $M(Pd)=106.4 \text{ g.mol}^{-1}$, hydrogène $M(H)=1.00 \text{ g.mol}^{-1}$

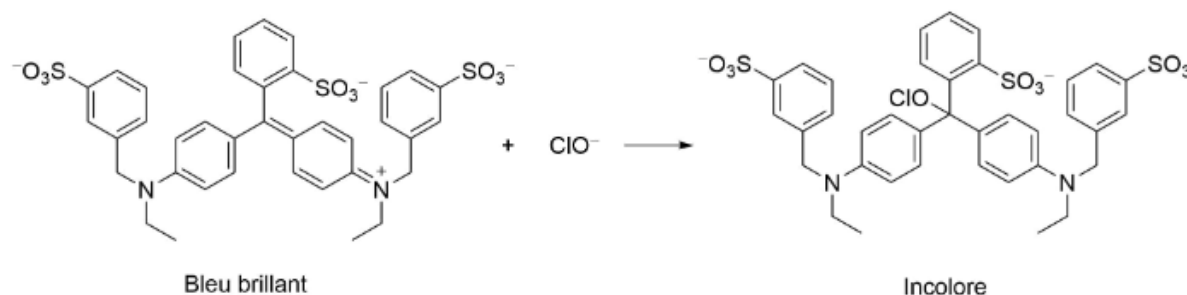
Donnée cristallographique palladium, rayon métallique : $R(Pd) = 137 \text{ pm}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Ex 3 : CINETIQUES DE DECOLORATION IMPLIQUANT L'HYPOCHLORITE DE SODIUM.

Nous allons nous intéresser à la cinétique de décoloration d'un colorant alimentaire le bleu brillant FCF, aussi appelé E133. Une explication possible pour cette décoloration est la rupture de la délocalisation électronique suivant la réaction suivante :



On supposera dans la suite que la seule espèce qui absorbe à la longueur d'onde utilisée $\lambda = 628 \text{ nm}$ est le bleu brillant FCF.

Le protocole suivi pour la détermination de la loi cinétique est décrit dans le document 1

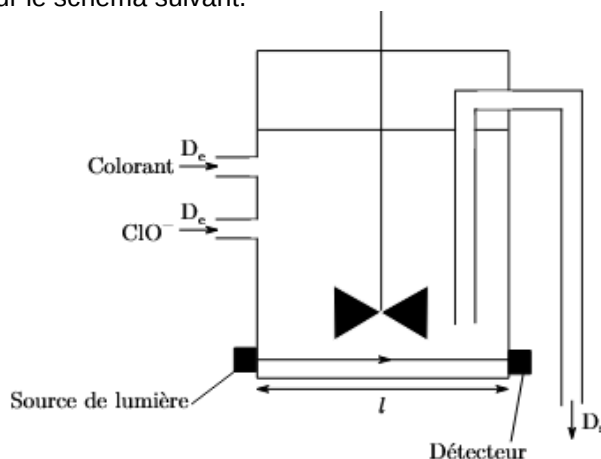
DOCUMENT 1 – Mode opératoire de détermination de la cinétique de décoloration d'un colorant alimentaire par l'eau de Javel.

La détermination de la cinétique de la réaction est effectuée dans un réacteur ouvert parfaitement agité. Elle est basée sur la mesure de l'absorbance à l'état stationnaire de la solution contenue dans le réacteur.

Le mode opératoire suivi est le suivant :

- Le réacteur est préalablement rempli d'eau distillée afin d'effectuer le blanc d'absorbance.
- Une fois que l'eau a été drainée en dehors du réacteur, exactement 300 mL de la solution de colorant, à la concentration d'entrée c_e , est introduite dans le réacteur. L'agitation magnétique est mise en route et exactement 300 mL d'une solution d'eau de Javel est introduite. L'absorbance initiale A_0 est mesurée après mélange. L'acquisition temporelle de l'absorbance de la solution est lancée lorsque l'ajout est terminé.
- Les deux pompes sont ensuite allumées pour alimenter en colorant, à la concentration c_e , et en eau de Javel de manière continue. Les débits en eau de Javel et en colorant sont réglés de telle manière à être égaux et sont ajustables jusqu'à un débit de $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.
- La sortie est ensuite ouverte. Elle est constituée d'un siphon de hauteur fixe réglable. Le liquide s'écoule sous l'effet de la gravité et un tube de sortie situé à une hauteur plus élevée résulte en un volume de réacteur plus élevé. Le volume est alors déterminé en mesurant la profondeur du liquide atteinte en régime permanent. On peut ainsi faire varier le temps de passage dans le réacteur en modifiant la hauteur du tube de sortie. Il est également possible de faire varier le temps de passage en modifiant le débit d'alimentation en réactif.

Le dispositif est représenté sur le schéma suivant.



Dans l'expérience menée ici, trois conditions opératoires ont été testées avec des volumes et des débits différents comme indiqué dans le tableau (2).

L'absorbance dans la solution dans le réacteur évolue jusqu'à atteindre une valeur fixe en régime permanent. La valeur de l'absorbance atteinte en régime permanent sera notée A_{perm} . L'évolution de l'absorbance au cours du temps obtenue est donnée sur la figure (4) dans le cas des trois expériences décrites dans le tableau (2).

16. Définir le temps de passage τ dans le réacteur en fonction du volume du réacteur V et du débit volumique total dans le réacteur D_s .

Expérience	(a)	(b)	(c)
Volume du réacteur V (mL)	600	350	350
Débit volumique total D_s (mL·min ⁻¹)	78,4	78,4	27,4

TABLEAU 2 – Conditions opératoires adoptées pour les trois expériences en réacteur ouvert.

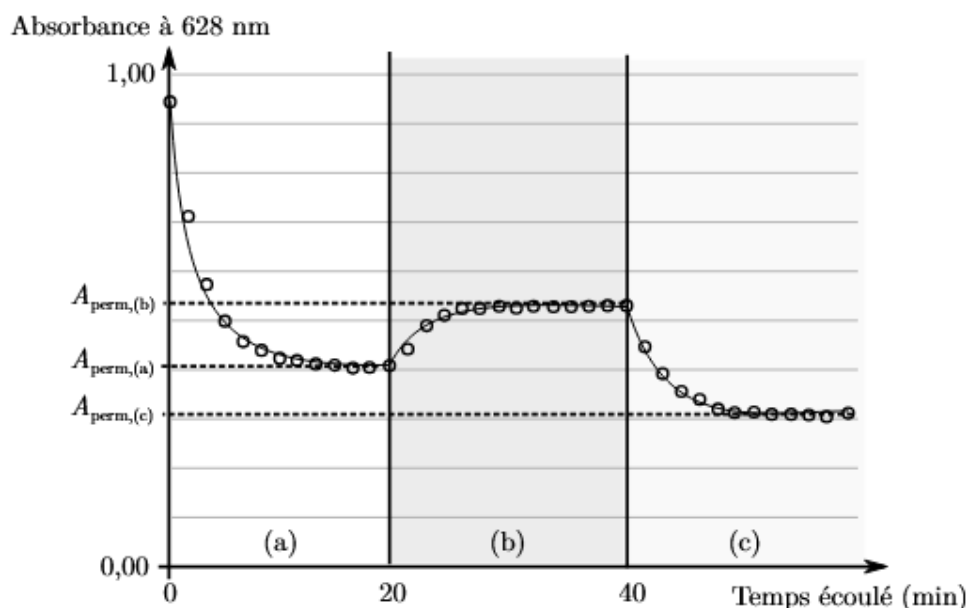


FIGURE 4 – Évolution de l'absorbance pour trois essais consécutifs. La concentration en colorant est de 12 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et la concentration en hypochlorite est de 20 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les lignes verticales indiquent les changements de conditions opératoires.

17. En effectuant un bilan dans le réacteur en régime permanent, montrer que la vitesse volumique de réaction de décoloration, notée v , peut s'exprimer en fonction de la concentration en colorant en entrée c_e et de la concentration en sortie du réacteur en régime permanent $c_{s,perm}$ ainsi que du temps de passage dans le réacteur τ selon la relation :

$$v = \frac{c_e - 2c_{s,perm}}{2\tau}$$

18. À l'aide du mode opératoire décrit dans le document 1, exprimer la concentration d'entrée c_e en fonction de l'absorbance de la solution à $t = 0$ notée A_0 , de la largeur du réacteur l et du coefficient d'absorption molaire ϵ du colorant. Exprimer de même la concentration de sortie du réacteur c_s en fonction de l'absorbance de la solution dans le réacteur, notée A .
19. Exprimer alors la vitesse volumique de réaction v en fonction de l'absorbance initiale A_0 , de l'absorbance en régime permanent A_{perm} de la solution dans le réacteur et du temps de passage dans le réacteur τ .
20. Justifier que la concentration en hypochlorite peut être supposée constante et égale à la moitié de celle en entrée.

La loi cinétique peut alors s'écrire comme : $v = k[\text{colorant}]^\alpha[\text{ClO}^-]^\beta = k_{app}[\text{colorant}]^\alpha$

où α est l'ordre partiel par rapport au colorant et β l'ordre partiel par rapport aux ions hypochlorite.

21. Montrer en utilisant l'équation obtenue à la question (19) que si l'ordre partiel par rapport au colorant est nul, l'absorbance en régime permanent A_{perm} vérifie l'équation (3).

$A_{perm} = A_0 - k'\tau$ où on exprimera k' en fonction de k_{app} .

22. Montrer, en utilisant l'équation obtenue à la question (19), que si la réaction est d'ordre un par rapport au colorant, l'absorbance en régime permanent vérifie l'équation (4).

$$\frac{A_0}{A_{perm}} = 1 + k_{app}\tau$$

Les tracés de $A_0 - A_{\text{perm}}$ et de $\frac{A_0}{A_{\text{perm}}} - 1$ en fonction du temps de passage τ pour les trois expériences décrites dans le tableau (2) sont données respectivement sur la figure (5) et sur la figure (6), ainsi que les équations de la régression linéaire du type $y = ax$.

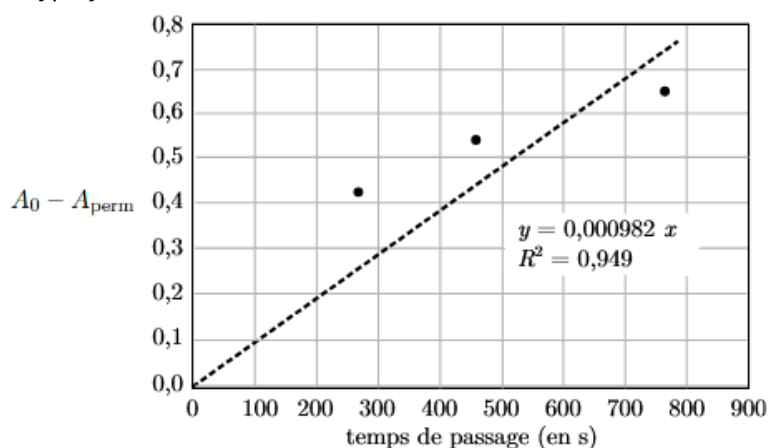


FIGURE 5 – Évolution de $A_0 - A_{\text{perm}}$ pour les trois expériences en fonction du temps de passage.

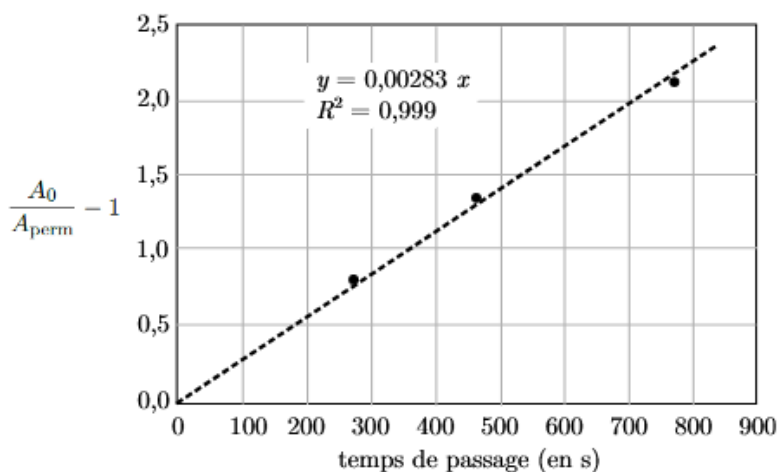


FIGURE 6 – Évolution de $\frac{A_0}{A_{\text{perm}}} - 1$ pour les trois expériences en fonction du temps de passage.

23. En déduire l'ordre partiel par rapport au colorant et déterminer la constante cinétique apparente k_{app} de la réaction de décoloration.
24. Proposer un protocole reposant sur la détermination de plusieurs constantes cinétiques apparentes k_{app} permettant de vérifier que l'ordre partiel par rapport aux ions hypochlorite est de un.