



Oxydo-réduction, Solutions aqueuses

Premier principe, Diagrammes binaires

Purification d'effluents industriels

Données et recommandations pour l'ensemble de l'épreuve

- Toutes les équations de réaction seront écrites en respectant les règles de l'IUPAC : les nombres stœchiométriques sont des nombres entiers qui n'admettent pas de diviseur commun.
- Masse molaire atomique des éléments exprimée en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: H : 1,0 ; O : 16 ; C : 12 ; N : 14 ; Mg : 24 ; Cl : 35
- Composition molaire de l'air : 21% de dioxygène et 79% de diazote.
- 1 bar = 10^5 Pa.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- $T(\text{K}) = \theta (\text{°C}) + 273,15$.
- L'air se comporte comme un mélange de gaz parfaits.

A. L'épuration biologique des eaux

Dans les écosystèmes (rivières, plans d'eaux, stations d'épuration biologique des eaux usées...) les bactéries dites hétérotrophes, pour assurer leur maintenance et se développer, utilisent la matière organique comme source de carbone et d'énergie.

Un processus analogue peut être utilisé pour éliminer, dans des stations d'épuration, la matière organique contenue dans l'eau. Les molécules organiques sont ainsi oxydées par le dioxygène grâce à des bactéries. L'éthanol (formule $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) est utilisé dans la suite pour modéliser la matière organique dégradée par les bactéries.

Les couples considérés sont $\text{CO}_2(\text{g})/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$.

Calculer la masse de dioxygène à injecter pour oxyder totalement l'éthanol contenu dans $V_0 = 10 \text{ m}^3$ d'un effluent aqueux dont la concentration en éthanol est $C_0 = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

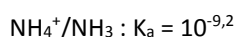
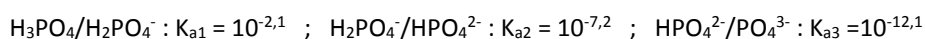
Quel volume d'air (V_a exprimé en m^3), pris à 20 °C et sous une pression égale à 1,01 bar, doit être mis à buller dans le bassin de traitement pour réaliser cette opération ?

B. Etude d'un procédé de déphosphatation des eaux

Une teneur élevée en phosphore a des conséquences écologiques néfastes comme l'eutrophisation des lacs. Pour éviter cet inconvénient, différents procédés sont mis en œuvre pour réduire la teneur en phosphore dans les eaux à la sortie des stations d'épuration. Un procédé envisageable consiste à précipiter le phosphore sous forme de struvite de formule $\text{MgPO}_4\text{NH}_4(\text{s})$. L'équation de la réaction de précipitation est : $\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq}) = \text{MgPO}_4\text{NH}_4(\text{s})$

Données et recommandations spécifiques à la partie B

- La température est égale à 25 °C . Toutes les constantes d'équilibres sont données à 25 °C .
- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$
- Constantes d'acidité :



- Produit de solubilité de la struvite : $K_{s1} = 10^{-11}$.
- Produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium : $K_{s2} = 10^{-10,4}$.
- La variation de volume liée à l'ajout de chlorure de magnésium est négligeable.

1. Ecrire l'expression du produit de solubilité de la struvite.
2. Présenter le domaine de prédominance des diverses formes du phosphore.
3. Présenter le domaine de prédominance des deux formes de l'azote.
4. Un effluent aqueux dont le pH est maintenu égal à 9,5 contient $c_p = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de phosphore ($[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et $c_N = 15.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ d'azote ammoniacal ($[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = 15.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).
 - a. Calculer sa concentration molaire en PO_4^{3-} .
 - b. Calculer sa concentration molaire en NH_4^+ .
 - c. Quelle masse minimale, exprimée en kg, de chlorure de magnésium (MgCl_2 , sel totalement soluble dans les conditions utilisées) doit-on introduire dans 5 m^3 d'effluent pour :
 - i. Faire apparaître le précipité de struvite ?
 - ii. Avoir une concentration finale en phosphore de l'effluent égale à 10% de sa concentration initiale ? Vérifier que dans ces conditions l'hydroxyde de magnésium ($\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$) ne se forme pas.
 - d. Quelle est, à $\text{pH}=9,5$, la fraction maximale de phosphore que l'on peut précipiter sous forme de struvite sans observer la formation d'hydroxyde de magnésium.

C. Traitement d'effluents gazeux chargés en composés organiques volatils

Ces procédés sont classés en deux catégories. Les procédés destructifs aboutissent à l'oxydation des molécules organiques en dioxyde de carbone et en eau (si celles-ci ne contiennent que les éléments C, H et O). Les procédés récupératifs permettent de recycler les composés organiques volatils après les avoir concentrés soit sous forme de liquide (cryocondensation), soit dans un solvant liquide (absorption) soit sur un solide (adsorption sur charbon actif ou sur zéolithes). Nous nous intéresserons ici à un procédé destructif : l'incinération ou oxydation à haute température et à un procédé récupératif : l'adsorption.

Données et recommandations spécifiques à la partie C

- Tous les gaz (ou vapeurs) sont parfaits.
- L'incinérateur et l'échangeur de chaleur sont parfaitement calorifugés et fonctionnent de façon isobare.
- Propriétés thermodynamiques dans l'état gaz parfait des divers composés

Composé	Ethanol (vapeur)	Heptane (vapeur)	Dioxygène (gaz)	Diazote (gaz)	Dioxyde de carbone (gaz)	Eau (vapeur)
$\Delta_f H^\circ$ à 25°C (J.mol^{-1})	$- 235.10^3$	$- 188.10^3$	0	0	$- 394.10^3$	$- 242.10^3$
C_p ($\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)	105	156	32,7	30,6	48,7	37,2

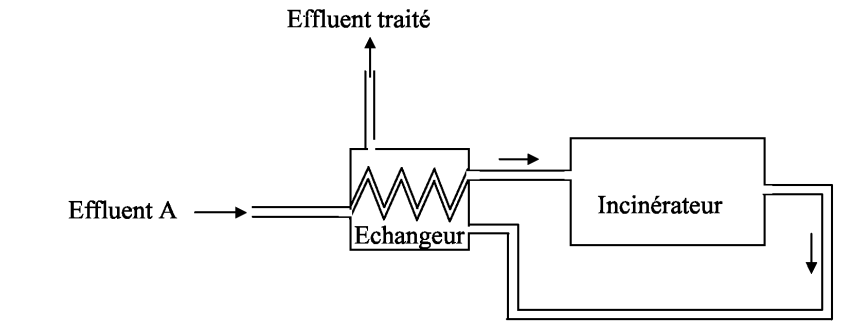
C-1. Etude de l'oxydation thermique (ou incinération)

L'effluent A à traiter est constitué par de l'air sec pollué par des vapeurs d'heptane (C_7H_{16}) et d'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Il est initialement à $\theta_1 = 25^\circ\text{C}$ et à $P_1 = 1,0 \text{ bar}$, sa teneur en heptane est égale à $20,0 \text{ g.m}^{-3}$ et celle en éthanol est égale à $4,61 \text{ g.m}^{-3}$.

1. Calculer par m^3 d'effluent A : le nombre de moles d'heptane, d'éthanol, de diazote et de dioxygène.
2. Ecrire l'équation de la réaction d'oxydation de la vapeur d'heptane par le dioxygène en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 25°C .
3. Ecrire l'équation de la réaction d'oxydation de la vapeur d'éthanol par le dioxygène en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 25°C .

4. L'installation traite, en régime stationnaire, $54 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ d'effluent A. Les réactions d'oxydation de l'heptane et de l'éthanol sont totales. Etablir, pour une seconde de fonctionnement, le bilan matière de l'installation. Ce bilan matière consiste à déterminer le nombre de moles de chaque composé entrées et sorties de l'incinérateur pendant cette durée.
5. En considérant que l'effluent A entre à 25°C dans l'incinérateur, déterminer sa température à la sortie.
6. En pratique, de façon à avoir une température plus élevée dans la chambre de combustion, on réalise, conformément à la figure 1, le préchauffage de l'effluent A en le mettant en contact thermique, au sein d'un échangeur de chaleur, avec les gaz qui sortent de l'incinérateur. Ce préchauffage permet de porter l'effluent A, initialement à 25°C , à 450°C (température à son entrée dans l'incinérateur). Quelle sera dans ces nouvelles conditions la température de l'effluent traité :
 - a) A sa sortie de l'incinérateur ?
 - b) A sa sortie de l'échangeur de chaleur après avoir préchauffé l'effluent à traiter

Figure 1 : Schéma de l'installation avec préchauffage



C-2. Etude d'un mélange de composés organiques volatils récupéré après un cycle d'absorption-désorption.

L'adsorption des composés organiques volatils sur un solide poreux (charbon actif ou zéolithe) est mise en œuvre dans une colonne remplie de ce matériau. Lorsque l'adsorbant est saturé, l'étape de désorption ou de régénération est déclenchée. Celle-ci peut se faire grâce à un courant d'air chaud ou de vapeur d'eau ou par variation de pression ou par effet Joule. Nous nous intéresserons ici à un mélange binaire, obtenu lors de l'étape de régénération, constitué par du propan-1-ol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, composé 1) et de l'éthylbenzène (C_8H_{10} , composé 2). Le diagramme d'équilibre liquide – vapeur de ce mélange est tracé sur la figure 2 pour une pression égale à 1,0 bar.

1. Quel est du propan-1-ol et de l'éthylbenzène le composé le plus volatil ? Justifier votre réponse.
2. Quelle est, sous $P = 1,0$ bar, la température de rosée d'un mélange contenant 40 % en mole d'éthylbenzène. Une phase vapeur contenant 40% en mole d'éthylbenzène est refroidie, sous $P = 1,0$ bar. Quelle est la composition molaire en éthylbenzène de la première goutte de liquide obtenue ?
3. On souhaite que le refroidissement, sous $P = 1,0$ bar, de 100 moles d'une phase vapeur contenant 40% en mole d'éthylbenzène conduise à une phase liquide ayant une fraction molaire en éthylbenzène égale à 0,75. A quelle température doit-on opérer ? Calculer dans ces conditions le nombre de moles d'éthylbenzène contenu dans la phase liquide obtenue.
4. On porte à 110°C , sous $P = 1,0$ bar, 10 kg d'un mélange contenant 70% en masse d'éthylbenzène. Déterminer la composition molaire de la phase liquide et de la phase vapeur obtenues. Calculer la masse totale de la phase liquide à l'équilibre.

Figure 2 : Diagramme d'équilibre liquide-vapeur du mélange de propan-1-ol et d'éthylbenzène (P = 1,0 bar)

