



Oxydo-réduction, Solutions aqueuses Premier principe, Diagrammes binaires

Purification d'effluents industriels (CCP MP 2005)

A. L'épuration biologique des eaux

Equation de réaction

Les demi-équations associées aux couples donnés dans l'énoncé sont :

- Couple $\text{CO}_2(\text{g})/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq})$: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\ell) = 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 12 \text{H}^+(\text{aq}) + 12 \text{e}^-$
- $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$: $\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

L'équation de la réaction est alors : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

La constante d'équilibre associée à cette réaction ne peut être calculée en l'absence des potentiels standard d'oxydo-réduction.

Quantité minimale de dioxygène à injecter

Le volume de l'effluent à traiter est $V_0 = 10 \text{ m}^3$, soit $10 \cdot 10^3 \text{ L}$. La masse d'éthanol à oxyder vaut donc 250 g, ce qui représente 5,43 mol.

Pour que l'éthanol soit totalement consommé, il doit être limitant (et la réaction doit être totale, ce que l'on ne peut que supposer ici). Ainsi,

$$\text{O}_2 \text{ est en excès si } \frac{n_{\text{O}_2}}{3} > \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{1}$$

Il faut injecter au minimum 16,3 mol de dioxygène, soit 521 g de dioxygène.

Obtention du volume d'air

Comme O_2 représente 21% de la quantité de matière d'air, il faut utiliser $\frac{16,3}{0,21} = 77,6 \text{ mol}$ d'air.

En considérant l'air comme un gaz parfait, on calcule le volume associé : $V_a = \frac{n_{\text{air}}RT}{p} = 1,9 \text{ m}^3$.

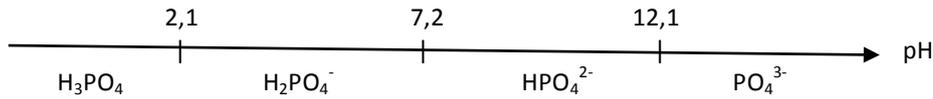
B. Etude d'un procédé de déphosphatation des eaux

1. Dans une solution saturée, le solide est en équilibre avec ses ions en solution. La relation de Guldberg-Waage permet d'exprimer la constante d'équilibre en fonction des activités des ions en solution :

Attention, K_S est la constante d'équilibre de la réaction de dissolution. Celle de la réaction de précipitation est $(K_S)^{-1}$.

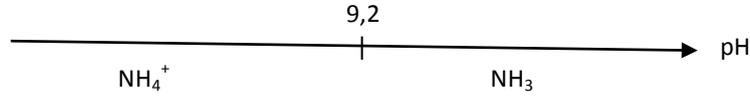
$$K_{S1} = \frac{[Mg^{2+}][PO_4^{3-}][NH_4^+]}{(C^\circ)^3}$$

2. Diagramme de prédominance des diverses formes acido-basiques du phosphore en solution aqueuse :



3. D
i

agramme de prédominance des diverses formes acido-basiques de l'azote en solution aqueuse :



4. E
n

utilisant les expressions des constantes d'acidité et la concentration totale :

a. $c_P = [PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4] = [PO_4^{3-}] \left(1 + \frac{h}{K_{A3}} + \frac{h^2}{K_{A2}K_{A3}} + \frac{h^3}{K_{A1}K_{A2}K_{A3}} \right)$
 $[PO_4^{3-}] = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

b. De manière analogue, $c_N = [NH_4^+] + [NH_3] = [NH_4^+] \left(1 + \frac{K_A}{h} \right)$
 $[NH_4^+] = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

c. Masses minimales de chlorure de magnésium :

- i. Le précipité de struvite apparaît dès lors que la réaction de précipitation commence à se dérouler dans le sens direct, ce qui revient à écrire que $Q_{r,précipitation} < K^{\circ}_{précipitation}$.

$$\frac{(C^{\circ})^3}{[Mg^{2+}][PO_4^{3-}][NH_4^+]} < \frac{1}{K_{S1}} \rightarrow \frac{[Mg^{2+}][PO_4^{3-}][NH_4^+]}{(C^{\circ})^3} > K_{S1}$$

$$[Mg^{2+}] > \frac{K_{S1}(C^{\circ})^3}{[PO_4^{3-}][NH_4^+]} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

En multipliant par le volume à traiter ($5,0 \cdot 10^3 \text{ L}$) et par la masse molaire de chlorure de magnésium, on trouve que la masse de solide à introduire **pour entraîner la précipitation de la struvite est de 174 g**.

ii. **Détermination des concentrations à l'état final**

A pH = 9,5, le phosphore est très majoritairement sous forme HPO_4^{2-} . Ainsi,

$$c_{P\text{finale}} = [PO_4^{3-}]_f + [HPO_4^{2-}]_f + [H_2PO_4^-]_f + [H_3PO_4]_f \approx [HPO_4^{2-}]_f = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Avec l'expression de K_{A3} , il est possible d'obtenir la concentration finale des ions phosphate PO_4^{3-} .

$$[PO_4^{3-}]_f = \frac{[HPO_4^{2-}]_f K_{A3}}{h} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La réaction de précipitation est quantitative, l'avancement de la réaction est déterminé en utilisant le fait que 90 % du phosphore a précipité : $C_{p,f} = C_p - \xi_f = 0,10 C_p \rightarrow \xi_f = 0,9 C_p = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les nombres stœchiométriques dans l'équation de précipitation étant tous égaux à 1, la concentration finale en azote vaut : $C_{N,f} = C_N - 0,9 C_p = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Avec la formule établie en 4.b, on trouve la concentration finale en ions ammonium : $[NH_4^+]_f = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Enfin, il ne reste que la concentration finale en ions Mg^{2+} à déterminer. Comme le solide existe, l'équilibre de précipitation est établi. Ainsi, $Q_{r,précipitation} = K^{\circ}_{précipitation}$:

$$K_{S1} = \frac{[Mg^{2+}]_f [PO_4^{3-}]_f [NH_4^+]_f}{(C^{\circ})^3} \rightarrow [Mg^{2+}]_f = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Déduction de la concentration apportée en magnésium

L'évolution de la concentration des ions Mg^{2+} :

$$[Mg^{2+}]_f = [Mg^{2+}]_{init} - \xi_f \rightarrow [Mg^{2+}]_{init} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Il faut donc avoir introduit $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 5,0 \cdot 10^3 \text{ L} = 2,8 \text{ kg}$.

Vérification de la non-précipitation de $Mg(OH)_2$

Par analogie avec ce qui a été fait pour la struvite, $Mg(OH)_2$ précipite si $[Mg^{2+}]_f [HO^-]^2 > K_{S2}$.

A pH = 9,5, $[HO^-] = 1 \cdot 10^{-4,5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Le produit $[Mg^{2+}]_f [HO^-]^2 = 6,0 \cdot 10^{-12}$ est inférieur à $K_{S2} = 10^{-10,4}$: **il n'y a pas précipitation de ce solide.**

d. A pH = 9,5, la précipitation de $Mg(OH)_2$ se produit si :

$$[Mg^{2+}] > \frac{K_{S2}}{[HO^-]^2} = 0,4 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Comme le solide existe, il est possible d'utiliser la relation de Guldberg-Waage liée à l'équilibre de précipitation de la struvite, qui devient, en introduisant l'avancement de la réaction :

$$K_{S1} = \frac{[Mg^{2+}] [PO_4^{3-}]_f [NH_4^+]_f}{(C^0)^3} = \frac{[Mg^{2+}] (C_P - \xi)(C_N - \xi)}{(C^0)^3}$$

La résolution de l'équation conduit à $\xi = 3,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ qui représente la concentration de phosphore qui a été précipitée en comparaison avec la concentration initiale de $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

On peut précipiter près de 99 % du phosphore sans entraîner la précipitation d'hydroxyde de magnésium.

La précipitation de $Mg(OH)_2$ reviendrait à gaspiller du magnésium puisqu'on l'introduit pour précipiter le phosphore sous forme de struvite.

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

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

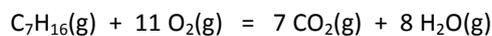
1. Heptane : $M_{C_7H_{16}} = 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \rightarrow$ dans 1 m^3 , $n_{C_7H_{16}} = 0,20 \text{ mol}$

Ethanol : $M_{C_2H_6O} = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \rightarrow$ dans 1 m^3 , $n_{C_2H_6O} = 0,10 \text{ mol}$

Quantité totale de gaz, en supposant le mélange parfait : $n_{\text{gaz}} = PV/RT = 40,3 \text{ mol}$

Comme l'heptane et l'éthanol représentent 0,3 mol, on en déduit qu'il y a **31,6 mol de N_2** et **8,41 mol de O_2** .

2. L'oxydation de la vapeur d'heptane par le dioxygène en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau n'est rien d'autre que la combustion complète de l'heptane :



L'enthalpie standard de réaction à 25°C est déterminée grâce à la loi de Hess en utilisant les enthalpies standard de formation des constituants de l'équation :

$$\Delta_r H_{(1)}^\circ = - \Delta_f H^\circ(C_7H_{16},g) - 11 \Delta_f H^\circ(O_2,g) + 7 \Delta_f H^\circ(CO_2,g) + 8 \Delta_f H^\circ(H_2O,g) = -4,50 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cette transformation est **très fortement exothermique**.

3. Par analogie, pour l'éthanol : $C_2H_6O(g) + 3 O_2(g) = 2 CO_2(g) + 3 H_2O(g)$ $\Delta_r H_{(2)}^\circ = -1,28 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ **Exothermique**

4. En une seconde de fonctionnement, 15 m^3 d'effluent pénètrent l'installation. Les quantités de matière en sortie sont obtenues en considérant les deux conversions totales :

	C_7H_{16}	C_2H_6O	O_2	N_2	CO_2	H_2O
Entrée	3,0 mol	1,5 mol	126 mol	474 mol	0 mol	0 mol
Sortie	0 mol	0 mol	88,5 mol $126 - 3 \times 11 - 1,5 \times 3$	474 mol	24 mol $3 \times 7 + 1,5 \times 2$	28,5 mol $3 \times 8 + 1,5 \times 3$

5. Il convient pour déterminer la température de sortie d'effectuer **deux hypothèses** : la transformation est isobare ($\Delta H = Q$) et réalisée dans des conditions d'adiabaticité ($Q = 0$).

Il est nécessaire de décomposer la transformation globale en deux phases :

- Transformations chimiques à T et P constantes qui libèrent de la chaleur ici :

$$\Delta H_{\text{chimie}} = \xi_1 \cdot \Delta_r H_{(1)}^\circ + \xi_2 \cdot \Delta_r H_{(2)}^\circ$$

$$\text{Avec } \xi_1 = 3,0 \text{ mol et } \xi_2 = 1,5 \text{ mol.}$$

- Elevation de la température à pression et composition constantes. Par extensivité de l'enthalpie, il vient :

$$\Delta H_{\text{physique}} = n_{O_2} \cdot C_p(O_2) \Delta T(O_2) + n_{N_2} \cdot C_p(N_2) \Delta T(N_2) + n_{CO_2} \cdot C_p(CO_2) \Delta T(CO_2) + n_{H_2O} \cdot C_p(H_2O) \Delta T(H_2O)$$

$$\Delta H_{\text{physique}} = (n_{O_2} \cdot C_p(O_2) + n_{N_2} \cdot C_p(N_2) + n_{CO_2} \cdot C_p(CO_2) + n_{H_2O} \cdot C_p(H_2O)) \times (T_f - 298 \text{ K})$$

$$\Delta H = 0 = \Delta H_{\text{chimie}} + \Delta H_{\text{physique}} \rightarrow \underline{T_f = 1083 \text{ K}}$$

6. Calcul avec échangeur thermique :

- a) La seule différence avec le calcul effectué en 5. est que la température initiale n'est plus 298 K, mais 723 K. En résolvant à nouveau l'équation en remplaçant 298 par 723, on obtient la nouvelle température finale $T'_f = \underline{1458 \text{ K}}$.
- b) Dans l'échangeur de chaleur, le fluide perd de la chaleur qu'il cède au gaz qui va entrer dans l'incinérateur. La chaleur perdue est égale en valeur absolue à la chaleur gagnée par le gaz entrant.

Chaleur reçue par le gaz entrant : (quantités de matière entrantes : indice « e »)

$$\sum_i n_i C_{p,i} \Delta T_i = (450 - 298)(n_{N_2,e} C_{p,N_2} + n_{O_2,e} C_{p,O_2} + n_{C_7H_{16},e} C_{p,C_7H_{16}} + n_{C_2H_6O,e} C_{p,C_2H_6O})$$

Chaleur fournie par le gaz sortant : (quantités de matière sortantes : indice « s »)

$$\sum_i n_i C_{p,i} \Delta T_i = (1458 - T'_f)(n_{N_2,s} C_{p,N_2} + n_{O_2,s} C_{p,O_2} + n_{CO_2,s} C_{p,CO_2} + n_{H_2O,s} C_{p,H_2O})$$

En égalisant ces deux expressions, on obtient $T'_f = \underline{1091 \text{ K}}$.

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

1. Le **propan-1-ol** est le composé le plus volatil car sa température d'ébullition est plus basse que celle de l'éthylbenzène.
2. Pour l'abscisse $x = 0,60$ (40 % d'éthylbenzène \rightarrow 60 % de propan-1-ol), la courbe de rosée (« au-dessus ») indique $\underline{109,5 \text{ }^\circ\text{C}}$.

Grâce au théorème de l'horizontale, on lit la composition de la première goutte de liquide à 109,5 °C, sur la courbe d'ébullition : $x_{ol}^l = \underline{0,16}$. Cette goutte est composée à 16 % de molécule de propan-1-ol et à 84 % de molécules d'éthylbenzène. L'enrichissement en éthylbenzène dans la phase liquide est cohérent avec le caractère moins volatil de ce composé.

3. Fraction molaire en éthylbenzène égale à 0,75 $\rightarrow x_{ol}^g = 0,25$. La température pour laquelle la courbe d'ébullition a pour abscisse 0,25 est 105 °C.

Pour obtenir une composition en quantité de matière, il faut utiliser le théorème des moments chimiques (écrit avec des quantités de matière au vu de l'abscisse « molaire » du diagramme) et l'équation de conservation de la quantité totale de matière.

$$\begin{aligned} n^e ML &= n^v MV && (\text{avec } ML = 0,60 - 0,25 = 0,35 \text{ et } MV = 0,675 - 0,60 = 0,075) \\ n^e + n^v &= 100 \end{aligned}$$

La résolution donne $n^e = 17,6 \text{ mol}$ (quantité totale de matière en phase liquide). L'éthylbenzène représentant 75 % des molécules de cette phase, on trouve $n_2^e = \underline{13,2 \text{ mol}}$.

4. Le mélange contient 7,0 kg d'éthylbenzène (soit 65,9 mol) et 3,0 kg de propan-1-ol (soit 50,0 mol). La quantité totale de matière du système est $n_{\text{tot}} = 116 \text{ mol}$.

La fraction molaire en alcool du mélange est donc $x_{ol} = 0,43$.

Par lecture graphique, à la température donnée, on obtient :

- La composition de la phase vapeur sur la courbe de rosée : $x_{ol}^v = 0,59$.
- La composition de la phase liquide sur la courbe d'ébullition : $x_{ol}^l = 0,15$.

Le théorème des moments chimiques doit être appliqué avec des quantités de matière :

$$\begin{aligned} n^l ML &= n^v MV && \text{(avec } ML = 0,43 - 0,15 = 0,28 \text{ et } MV = 0,59 - 0,43 = 0,16) \\ n^l + n^v &= 116 \end{aligned}$$

On obtient la quantité totale de liquide : $n^l = 42,2$ mol, réparties en 24,9 mol de propan-1-ol (1,50 kg) et 17,3 mol d'éthylbenzène (1,84 kg).

La masse de la phase liquide vaut donc 3,34 kg.