PC* 2023 / 2024
Bellevue

Devoir 5 à rendre le Jeudi 18 Janvier

Exercice 1 :

1. Le dégagement gazeux correspond à du dioxyde de carbone CO_2 ; il résulte de l'action d'un acide sur le carbonate introduit .
Par ailleurs , le mélange initial acide oxalique –ion oxalate est caractérisé par la réaction prépondérante

$$H_2C_2O_4 + C_2O_4^{2-} = 2\ HC_2O_4^- .$$

Cette réaction admet pour constante d'équilibre

$$\mathbf{K° = Ka\ (H_2C_2O_4 /\ HC_2O_4^-)\ /\ Ka\ (HC_2O_4^-/\ C_2O_4^{2-}) = 10^{4,2\ -\ 1\text{-}2} = 10^3}$$

La réaction est donc avancée .
Les ions oxalate ont été introduits en excès , on peut donc considérer que le système final contient des ions oxalate et des ions $HC_2O_4^-$. Ce sont ces derniers qui constituent l'acide potentiel permettant de former le dioxyde de carbone .

Finalement , on a les réactions :

$H_2C_2O_4 + C_2O_4^{2-} = 2\ HC_2O_4^-$.

$2\ HC_2O_4^- + CO_3^{2-} = CO_2 + H_2O + 2\ C_2O_4^{2-}$

$Co^{2+} + 3\ C_2O_4^{2-} = Co(C_2O_4)_3^{4-}$

Soit globalement , à partir des espèces introduites :

$$\mathbf{Co^{2+} + H_2C_2O_4 + C_2O_4^{2-} + CO_3^{2-} \rightarrow Co(C_2O_4)_3^{4-} + CO_2 + H_2O}$$

2. le dioxyde de plomb permet l'oxydation du Co (II) en Co(III) sous forme complexée

$$PbO_{2(s)} + 4H^+ + 2\ e \rightarrow Pb^{2+} + 2\ H_2O$$
$$Co(C_2O_4)_3^{4-} \rightarrow Co(C_2O_4)_3^{3-} + e$$

$$\mathbf{PbO_{2(s)} + 2\ Co(C_2O_4)_3^{4-} + 4H^+ \rightarrow Pb^{2+} + 2\ Co(C_2O_4)_3^{3-} + 2\ H_2O}$$

3. La constante d'équilibre s'exprime selon :

$$K° = 10^{\frac{2}{0,06}(E°(Pb) - E°(Co))}$$ A.N. K° = $\underline{10^{29,3}}$

On peut donc considérer cette réaction d'oxydation QUANTITATIVE

4. Les réactifs sont introduits en PROPPORTIONS STOECHIOMETRIQUES

B. Analyse du solide :

. Le solide obtenu lors de la synthèse résulte de l'association de l'anion complexe $Co(C_2O_4)_3^{3-}$ et des cations présents dans le milieu , à savoir les ions potassium . Ainsi , on a $\mathbf{K_3\ Co(C_2O_4)_3}$

Quand on introduit ce solide en solution aqueuse , il se dissocie totalement selon

$$\mathbf{K_3\ Co(C_2O_4)_3 \rightarrow 3\ K^+ + Co(C_2O_4)_3^{3-}}$$

L'ajout d'une solution concentrée de soude provoque la dissociation du complexe suite à la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (III) :

$Co(C_2O_4)_3^{3-} \rightleftarrows Co^{3+} + 3\ C_2O_4^{2-}$

$Co^{3+} + 3\ HO^- \rightleftarrows Co(OH)_3$

Soit globalement : $\boxed{Co(C_2O_4)_3^{3-} + 3\ HO^- \rightarrow Co(OH)_3 + 3\ C_2O_4^{2-}}$

IV6. Les ions oxalate , présents dans le filtrat sont **oxydés** par les ions permanganate

$$C_2O_4^{2-} \rightleftarrows 2CO_2 + 2\ e$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\ e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$\mathbf{2\ MnO_4^- + 5\ C_2O_4^{2-} + 16H^+ \rightleftarrows 10\ CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O}$$

Plus précisément , lors de l'expérience , les ions oxalate ont été préalablement transformés en acide oxalique par acidification du milieu .
L'équation bilan la plus proche de la réalité est donc :

$$\boxed{\mathbf{2\ MnO_4^- + 5\ H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightarrow 10\ CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O}}$$

Cette réaction admet pour constante d'équilibre $\boldsymbol{K° = 10^{\frac{2}{0,06}(E°(Mn) - E°(C2O4))}}$,
Soit numériquement : $K° = 10^{(21,1\ /0,06)} = 10^{351}$!!!! : elle est bien quantitative .

IV7. La relation d'équivalence associée à la réaction de dosage précédente s'écrit :

$$\frac{n(MnO_4-)}{2} = \frac{n(H_2C_2O_4)}{5}$$

Par ailleurs n ($H_2C_2O_4$) = n ($C_2O_4^{2-}$) et $\mathbf{n\ (C_2O_4^{2-})} = \frac{5}{2} C_T V_8$

Ce nombre de moles est celui contenu dans l'échantillon utilisé pour le dosage (25 mL de la solution S) . La quantité totale d'ions oxalate est contenue dans 100 mL de al solution S , d'où finalement :

$$\boxed{n(C_2O_4^{2-}) = 4\frac{5}{2} C_T V_8 = 10 C_T V_8}$$

Dosage du cobalt :

IV8. .....La couleur marron indique la **présence de I_2** . Ce diiode ne peut provenir que de l'oxydation des ions iodure introduits , ce qui suppose la présence dans le milieu d'un agent oxydant .
Cet agent oxydant ne peut être que le cobalt (III) .
L'introduction d'acide sulfurique a pou effet de dissoudre l'hydroxyde selon
$Co(OH)_3 + 3\ H^+ \rightarrow Co^{3+} + 3\ H_2O$

Les ions cobalt oxydent alors les ions iodure selon $2\ Co^{3+} \rightarrow 2\ I^- \rightleftarrows 2\ Co^{2+} + I_2$
Soit globalement :

$$\boxed{\mathbf{2\ Co\ (OH)_{3(s)} + 6H^+ + 2I^- \rightleftarrows 2\ Co^{2+} + I_2 + 6\ H_2O}}$$

IV9. On cherche ici à déterminer le nombre de moles de Co^{3+} et la dernière étape du protocole correspond au dosage de I_2 . Aussi faut-il qu'il existe une relation simple entre n (I_2 formé) et n (Co^{3+}) .
On a alors intérêt à introduire l'iodure **EN EXCES** de façon à ce que la réaction précédente soit totalement déplacée vers la droite ; on pourra alors écrire :

$$\boldsymbol{n(I_2) = \frac{n(Co(OH)_3)}{2}}$$

Vérification expérimentale : dissolution , disparition totale du solide $Co(OH)_3$

10. ..... L'empois d'amidon permet de mieux apprécier le changement de couleur (bleu –noir à incolore) permettant de repérer l'équivalence .

11. Le dosage de I_2 repose sur la réaction $I_2 + S_2O_3^{2-} \rightarrow 2\ I^{-+} + S_4O_6^{2-}$.
Soit à l'équivalence $n(I_2) = \frac{n(S_2O_3{}^{2-})}{2} = \frac{C'_T V_9}{2}$

Or n (Co^{3+}) = n ($Co(OH)_3$) = 2 n (I_2) d'où **n (Co^{3+}) = C'_T V_9.**
Ce nombre de moles est celui contenu dans la masse m du solide $K_3Co(C_2O_4)_3$.

12 . l'oxyde de cobalt Co_2O_3 résulte de la déshydratation de l'hydroxyde selon

$2\ Co(OH)_3 \rightarrow Co_2O_3 + 3\ H_2O$

La dissolution du solide correspond alors au bilan :

$Co_2O_3 + 6H^+ + 2I^- \quad 2\ Co^{2+} + I_2 + 3\ H_2O$;

on en déduit n (I_2 formé) = n (Co_2O_3)
Cependant si on considère le nombre de moles de Co^3 , on a n (Co^{3+}) = 2 n (Co_2O_3) , on retrouve la même relation : $n(I_2) = \frac{n(Co^{3+})}{2}$

13. En utilisant tous les résultats précédents :

n ($C_2O_4^{2-}$) = 10 C_TV_9 = 10*0,02 *29,8.10^{-3} = 5,96 .10^{-3} mol
n(Co^{3+}) = C'_TV_9 = 0,05 *40,1 .10^{-3} = 2,00 .10^{-3} mol

On observe n ($C_2O_4^{2-}$) ≈ 3 n(Co^{3+}) , ce qui est compatible avec la formule $Co(C_2O_4)_3^{3-}$

Pour l'échantillon utilisé , on a

m ($Co(C_2O_4)_3^{3-}$) = 2,00.10^{-3} M_{Co} + 5,96 .10^{-3} M_{C2O4}
M(C_2O_4) = 2*12+4*16=88 g mol^{-1} , d'où m ($Co(C_2O_4)_3^{3-}$) = 0,3425 g

or la masse globale du solide est m = 0,88 g . le solide ne pouvant être que globalement neutre , l'ion complexe y est associé à un cation vérifiant : m (cation) = 0,88 – 0,6425 = 0,2375 g
Soit $C_xCo(C_2O_4)_3$ la formule du solide , on a m (cation) = x *2,00.10^{-3} M_C et l'électroneutralité impose xp –3 = 0 pour un cation de formule C^{p+} .
Pour p=1 , x = 3 et alors M_C = 39,58 g mol^{-1}

Cette valeur est relativement proche de la masse molaire du potassium . Finalement on peut valider la formule .

Exercice 4 – TD réacteurs

Capacité numérique : A l'aide d'un langage de programmation, déterminer le(s) point(s) de fonctionnement (température et taux de conversion) d'un réacteur parfaitement agité continu siège d'une transformation modélisée par une réaction unique et en discuter la stabilité

1. La réponse à cette question suppose d'avoir une relation entre le taux de conversion et la température …ou entre le taux de conversion et la constante de vitesse qui ne dépend que de T ….relation classique obtenue à partir du bilan de matière pour A .

Avec les notations du cours :
F : débit molaire ; Q : débit volumique identique en entrée et sortie
X : taux de conversion de A ; τ : temps de passage , $\tau = \frac{V_0}{Q}$

$F_{A\,e} - r\,V_0 = F_{As} = F_{A\,e}(1 - X)$ et pour une réaction d'ordre 1 $r = k\,[A]_s = k\,F_{A\,s} / Q$

$-r\,V_R = -F_{A\,e}\,X$

$k\frac{F_{A\,e}(1-X)}{Q}V_0 = F_{A\,e}\,X$ ou $k\,(1-X)\,\tau = X$

$$\boldsymbol{X = \frac{k\tau}{1+k\tau} = \frac{1}{1+\frac{1}{k\tau}}}$$

En utilisant la loi d'Arrhénius : $k = A \exp(-E_a / RT)$, k est une fonction croissante de T. On en déduit :

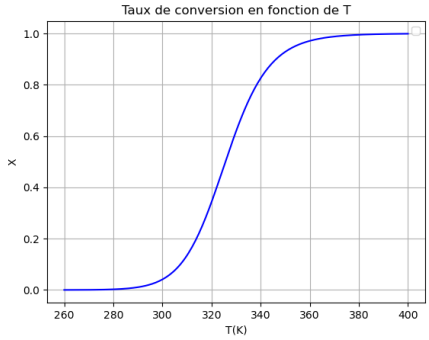
X est une fonction croissante de T .

Q2. Code Python

```
#Q1. Taux de conversion en fonction de la température
# calcul de la constante de vitesse
def k(T) :
    return A*np.exp(-Ea/R/T)
#taux de conversion
 tp = V0/Q
def X(T):
    return tp*k(T)/(1+tp*k(T))

Te=np.linspace(260,400,200)
Y=X(Te)

# Courbe taux de conversion en fonction de la température
plt.figure(1)
plt.plot(Te,Y,'b',markersize=1)
plt.grid()
plt.xlabel("T(K)")
plt.ylabel("X")
plt.title("Taux de conversion en fonction de T" )
plt.legend()
plt.show()
```



Q3. L'application du 1er premier principe au réacteur ouvert conduit à l'expression générale de la puissance thermique (quantité d'énergie thermique échangée avec l'extérieur par unité de temps)

$$q = \sum F_{is}\, h_{is} - \sum F_{ie}\, h_{ie} + \left(\frac{dU}{dt}\right)_t$$

On suppose que l'on se place en régime permanent (ou stationnaire) : $\left(\frac{dU}{dt}\right)_t = 0$

Par ailleurs , le réacteur fonctionne en marche adiabatique : q = 0

Ainsi pour le système chimique étudié

$$F_{inerte\ s}\, h_{inerte\ s} - F_{inerte\ e}\, h_{inerte\ e} + F_{As}\, h_{As} + F_{Bs}\, h_{Bs} - F_{Ae}\, h_{Ae} + F_{Be}\, h_{Be}$$

Or $F_{inerte\ s} = F_{inerte\ e}$; $F_{A\ s} = F_{Ae}\,(1 - X)$, $F_{Be} = 0$, $F_{Bs} = F_{Ae}X$

Ainsi , on obtient $F_{inerte\ e}\ C_{pinerte}\,(T_s - T_e) + F_{Ae}\ C_{PA}\ (T_s - T_e) + F_{Ae}\ X\ \Delta_r H° = 0$

Compte tenu des approximations proposées dans l'énoncé : $F_{inerte\ e}\ C_{pinerte} + F_{Ae}\ C_{PA} = \rho\ Q_e\ C_{pm}$

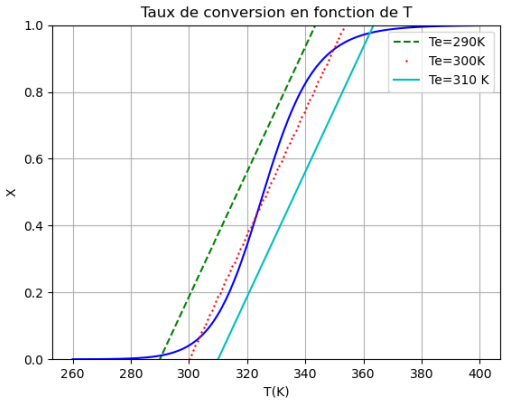
soit **$\rho\ Q_e\ C_{pm}\ (T_s - T_e) + F_{Ae}\ X\ \Delta_r H° = 0$**

Finalement : $T_s = T_e - \frac{F_{Ae}\Delta_r H°}{\rho Q_e C_{pm}}\, X$ et $F_{Ae} = C_{Ae}\, Q_e$ $\boxed{T_s = T_e - \frac{C_{Ae}\Delta_r H°}{\rho C_{pm}}\, X}$

Ce qui se reécrit : $X = -\frac{\rho C_{pm}}{C_{Ae}\Delta_r H°}(T_s - T_e)$ A.N. $\frac{850*2200}{5.10^3*20.10^3} = 0.0187$

$\boxed{X = 0.0187\ (T_S - T_e)}$

Code Python :

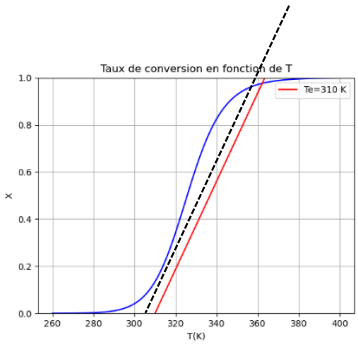


Pour T_e = 290 K , le seul point de fonctionnement éventuel correspond à un taux de conversion pratiquement nul : pas interessant .

Pour T_e = 300 K , on observe 3 points de fonctionnement dont un dans la partie haute et c'est un point de fonctionnement stable .

Pour T_e = 310 K , on n'observe qu'un seul point de fonctionnement : il est stable et situé dans la partie haute : c'est la situation la plus favorable .

4. On cherche la température d'entrée <u>la plus faible</u> pour laquelle la droite 0.0187 (T – T_e) coupe la courbe X (T) dans la partie haute en un seul point , c'est-à-dire la température d'entrée la plus faible pour laquelle l'évolution est la même que celle observée pour T = 310 K ci-dessus **.**



Graphiquement , on peut déterminer
$T_e \simeq$ 305 K

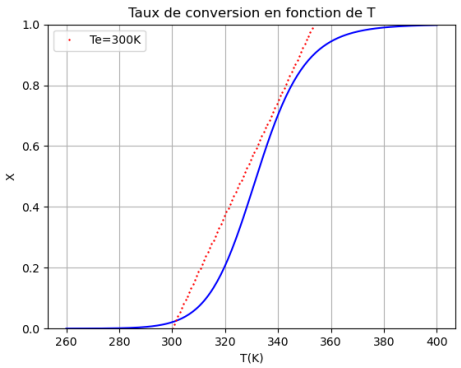
5. Sur la courbe cinétique (courbe bleue) , il apparait que le taux de conversion est de l'ordre de 80 % si le milieu réactionnel atteint une température de ≃ 338K .
Pour éviter que la température dépasse 340K , il faut donc évacuer l'énergie thermique produite par la réaction , c'est-à-dire l'énergie thermique échangée par le milieu réactionnel et l'extérieur , soit q.
En reprenant le sexpressions de la question 3 : $\mathbf{q_{évacué} = \rho\, Q_e\, C_{pm}\, (T_s - T_e) + F_{Ae}\, X\, \Delta_r H°}$

A.N. $\mathbf{T_s = 338\ K}$ **et** $\mathbf{X = 0{,}80}$ $\mathbf{q_{évacué} = -\ 276\ 400\ Js^{-1}}$ **ou** $\mathbf{-\ 276\ kW}$

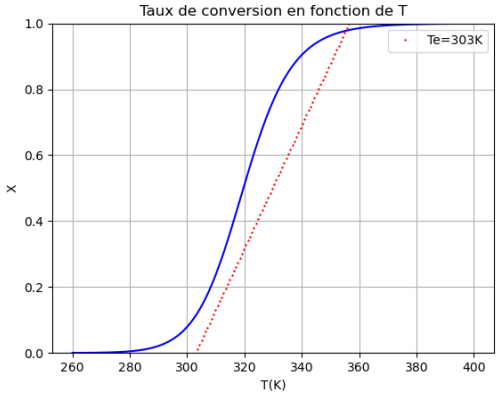
6. Une modification du débit volumique d'entrée entraine une modification du temps de passage

$\tau = \frac{V_0}{Q}$; pour Q' = 2 Q , $\tau' = \frac{V_0}{2Q} = \frac{\tau}{2}$

Dans les conditions initiales τ = 1000s
En se reportant sur la courbe fournie pour τ = 500 s , on constate qu'il n'y a plus qu'un seul point de fonctionnement situé dans la partie basse , correspondant à un taux de conversion inférieur à 5 % : il vaut mieux éviter l'incident dans le circuit d'alimentation .



7. Lorsque le débit volumique est divisé par 2 , le temps de passage est doublé .On obtient alors



Le point de fonctionnement correspond à une température nettement supérieure à 330K : l'accident industriel est inévitable .