

PREMIERE PARTIE : PRODUCTION ET CONSERVATION DE L'AZOTE LIQUIDE

I / CHAINE DE PRODUCTION DE L'AZOTE LIQUIDE

A. Les différents éléments d'une chaîne de production

A1. $D_1 + D_2 = D_3 + D_4$

A2a. en $J.s^{-1}$ ou, dans la suite, en $kJ.h^{-1}$.

A2b. $\delta W_p = P_e \delta V_e - P_s \delta V_s$

A2c. $\delta W = \delta W_p + \Phi dt$ et $\delta Q = \Psi dt$

A2d. $\delta U_s - \delta U_e = P_e \delta V_e - P_s \delta V_s + \Phi dt + \Psi dt$

A2e. $\delta H_e = \delta U_e + P_e \delta V_e$ et $\delta H_s = \delta U_s + P_s \delta V_s$

A2f. $\delta H_s - \delta H_e = \Phi dt + \Psi dt$

A2g. $\delta H = h \delta m = h D dt$ et $D_e = D_s$ donc $D(h_s - h_e) = \Phi + \Psi$

A3a. $\Phi_e = D_1 h_1 + D_2 h_2$ et $\Phi_s = D_3 h_3$

A3b. $\Phi_e = D_1 + D_2$ et $\Phi_s = D_3$

A3c. $D_1 h_1 + D_2 h_2 = D_3 h_3$ et $D_1 + D_2 = D_3$

A3d. $D_5 h_5 + D_6 h_6 = D_4 h_4$ et $D_5 + D_6 = D_4$ et $T_4 = T_5 = T_6$

A3e. $D_5 + D_6 = D_4$

A4a. $D_1 = D_2$

A4b. $D_1(h_2 - h_1) = \Phi_c - \Psi_c$

A4c. $D_1(h_2 - h_1) = -\Phi_d$

A5a. $D_1 = D_2$ et $D_3 = D_4$

A5b. $D_1(h_2 - h_1) = -\Psi_{ech}$ et $D_3(h_4 - h_3) = \Psi_{ech}$

A5c. $D_1(h_2 - h_1) = -D_3(h_4 - h_3)$

A5d. $T_2 = T_4$

A6a. $D(h_2 - h_1) = \Psi_h$

A6b. $D(h_4 - h_3) = 0$

B. Procédé CLAUDE

B1a. $D_1 + D_{12} = D_2$ et $D_5 + D_9 = D_2$ et $D_8 + D_{16} = D_5$ et $D_9 + D_8 = D_{12}$

B1b. $D_1 = D_{16}$

B1c. $D_5 = D_{16}/x_L = 285,71$ et $D_8 = (1 - x_L)D_5 = 185,71 \text{ kg/h}$

B1d. $D_9 = D_2 - D_5 = 714,29$ et $D_{12} = D_8 + D_9 = 900 \text{ kg/h}$

B2a. mêmes état (gaz), température (300 K) et pression (1 bar) donc $h_1 = h_2 = h_{15}$

B2b. $h_4 = h_9 = h_5$ (A3e) et $h_9 = h_{10}$ (A6b)

B2c. $D_5 h_7 = D_8 h_8 + D_{16} h_{16}$ dc $h_7 = (1 - x_L)h_8 + x_L h_{16} = 158,50 \text{ kJ/kg} = h_6$ (A6b)

B2d. $D_2(h_4 - h_3) = -\Psi_1$ dc $h_4 = 340 \text{ kJ/kg}$; $D_{12}(h_{14} - h_{13}) = \Psi_1$

B2e. $h_{13} = 292 \text{ kJ/kg}$ dc $h_{14} = 392 \text{ kJ/kg}$ et $T_{14} \approx 232 \text{ K}$

B2f. $D_5(h_6 - h_5) = D_{12}(h_{12} - h_{13})$ dc $h_{12} = 234,38 \text{ kJ/kg}$

B2g. $D_{11} = D_{12} - D_8 = 714,29 \text{ kg/h}$ dc $h_{11} = (D_{12} h_{12} - D_8 h_8)/D_{11} = 236,82 \text{ kJ/kg}$

B3a. $L_v = h_8 - h_{16} = 190 \text{ kJ/kg}$

B3b. Refroidissement à pression constante : $\delta Q_p = dh$ dc $P_r = D_{16} \int_{T_L}^{T_i} dh = D_{16}(h_1 - h_8) = 23500 \text{ kJ/h}$

et $P'_r = D_{16} L_v = 19000 \text{ kJ/h}$

B3c. $P_{tot} = P_r + P'_r = 42500 \text{ kJ/h}$

B3d. $\Phi_d = D_9(h_{10} - h_{11}) = 73700 \text{ kJ/h}$

B3e. $\Psi_h = D_{12}(h_{15} - h_{14}) = 61200 \text{ kJ/h}$

- B3f. $-P_{\text{tot}} = \Phi_c - \dot{V}_c + \dot{V}_h - \Phi_d$
 B3g. $D_2(h_3 - h_2) = \Phi_c - \dot{V}_c \quad dc \quad \dot{V}_c = 505200 \text{ kJ/h} \neq \Phi_c$
 B3h. GP isotherme $\Rightarrow h_2 = h_3 \Rightarrow \Phi_c = \dot{V}_c$

II / CONSERVATION DE L'AZOTE LIQUIDE

A. Préliminaires

- A1. Densité de flux thermique en W/m^2
 A2. $D = \lambda/(\rho c)$: coefficient de diffusion thermique en m^2/s
 A3. $m = 4\pi R^3/3 = 3,385 \text{ kg}$

B. Modèle continu

- B1. $d^2(rT)/dr^2 = 0 \quad dc \quad d(rT)/dr = A \quad dc \quad rT = Ar+B \quad \text{et} \quad T = A + B/r$. Les conditions aux limites (CL) donnent : $T_e = A + B/(R+e)$ et $T_a = A + B/R \quad dc \quad B = R(R+e)[T_a - T_e]/e = -66,90 \text{ Km}$ et $A = [(R+e)T_e - RT_a]/e = 746 \text{ K}$.
 B2. $\Phi_1 = |4\pi R^2 j| = 4\pi \lambda R(R+e)[T_e - T_a]/e \quad \text{vers le centre}$
 B3. $\Phi_1 = \Phi_1/L_v = 4\pi \lambda R(R+e)[T_e - T_a]/(eL_v)$
 B4. $\Phi_1 = 29,42 \text{ J/s}$ et $\Phi_1^* = 0,147 \text{ g/s} = 530 \text{ g/h}$ d'où un temps de l'ordre de 6 h pour l'évaporation complète.

C. Etude du cryostat

- C1. En RP le flux thermique est le même à travers toute sphère entourant le ballon $dc \quad \Phi_2 = 4\pi(R+e'+e'')^2[T_e - T_s]h$
 C2. On a maintenant $\Phi_1' = 4\pi \lambda (R+e')(R+e'+e'')[T_s - T_i]/e''$ dans le polystyrène, et $\Phi_1 = \Phi_2$ d'où le résultat de l'énoncé.
 C3. dS émet $d\Phi = \sigma T^4 dS$
 C4. $\Phi_2 + 4\pi R^2 \sigma T_a^4$
 C5. $4\pi(R+e')^2 \sigma T_i^4$
 C6. $4\pi(R+e')^2 \sigma T_i^4 = 4\pi R^2 \sigma T_a^4 + 4\pi(R+e'+e'')^2[T_e - T_s]h$ où on remplace T_i d'après C2 :
 $[T_s - h e''(R+e'+e'')(T_e - T_s)/\{\lambda(R+e')\}]^4 = (R/(R+e'))^2 T_a^4 + ((R+e'+e'')/(R+e'))^2 [T_e - T_s]h/\sigma$ qui donne $T_s = 294,43 \text{ K}$
 C7. $\Phi_2 = 16,96 \text{ J/s} \quad dc \quad \Phi_1^* = 0,0848 \text{ g/s} = 305 \text{ g/h}$, moins qu'en B4 mais j'espérais encore moins (aurais-je erré ?)

DEUXIEME PARTIE : QUELQUES REACTIONS CHIMIQUES DE L'AZOTE

I / SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC

A. Généralités thermodynamiques

- A1. zéro
 A2. $\Delta_r H^\circ = 2(-46,2) = -92,40 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta_r S^\circ = 2(192,7) - 3(130,6) - (191,5) = -197,90 \text{ J/K/mol}$
 A3. Le nombre de moles gazeuses diminue.
 A4. $\Delta_r C_p^\circ = 2(28,1) - 3(28,9) - 29,6 = -60,10 \text{ J/K/mol}$ supposé indépendant de T, dc
 $\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) + (T-298)\Delta_r C_p^\circ$ et $\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) + \Delta_r C_p^\circ \ln(T/298)$ d'où
 $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T)$
 A5. $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$
 A6. $\Delta H < 0 \quad dc \quad \text{sens} \rightarrow$ si $T \downarrow$; mais alors la vitesse de réaction diminue, dc le rendement horaire.
 A7. $\Delta n_{\text{gaz}} < 0 \quad dc \quad \text{sens} \rightarrow$ si $P \uparrow$

B. Etude du rendement

- B1. $x_{\text{NH}_3} = 2\xi/(1+n_0-2\xi)$; $x_{\text{N}_2} = (1-\xi)/(1+n_0-2\xi)$; $x_{\text{H}_2} = (n_0-3\xi)/(1+n_0-2\xi)$; la somme vaut 1

- B2. Le quotient vaut : $Q = (P^o/P)^2 \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{(x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2})^3} = (P^o/P)^2 (2\xi)^2 (1+n_o-2\xi)^2 / [(1-\xi)(n_o-3\xi)^3]$ et à l'équilibre on a $Q = K^o(T)$
- B3. Non
- B4. On dérive B1 et (logarithmiquement) B2 par rapport à n_o , et on ajoute la condition $dx_{\text{NH}_3}/dn_o = 0$
- B5. Ces deux relations sont compatibles si $x_{\text{H}_2} = 3 x_{\text{N}_2}$ dc $n_o = 3$, proportions stoechiométriques
On obtient bien la relation du texte
- B6. $d(\ln K^o)/dT = \Delta_r H^o / (RT^2) < 0$ dc $K^o \downarrow$ si $T \uparrow$ (P n'intervient pas ici)
- B7. si $T \uparrow$, $\xi \downarrow$ en accord avec A6
- B8. K^o ne change pas ! Donc Q non plus, et, si $P \uparrow$, le terme en ξ doit augmenter, en accord avec A7

II / PASSAGE A L'ACIDE NITRIQUE

A. Cinétique de la réaction (2)

- A1. $\curvearrowright = \bullet$ dc formation du dimère par mise en commun des électrons célibataires de deux monomères
- A2. $2 \text{NO} \rightarrow (\text{NO})_2$ favorisée si $T \downarrow$, dc son $\Delta_r H^o$ est < 0
- A3. Dans une réaction élémentaire, la constante de vitesse $k \downarrow$ si $T \downarrow$. Il faut donc envisager un mécanisme à plusieurs étapes.
- A4. $d[(\text{NO})_2]/dt = k[\text{NO}]^2 - k'[(\text{NO})_2] - k'[(\text{NO})_2][\text{O}_2]$
- A5. On néglige le terme en k' , dc à l'équilibre, $d[(\text{NO})_2]/dt = 0$ donne $K_2 = [(\text{NO})_2] / [\text{NO}]^2 \approx k/k$.
- A6. $d[\text{NO}_2]/dt = 2 k'[(\text{NO})_2][\text{O}_2] = 2k'K_2 [\text{O}_2] [\text{NO}]^2$
- A7. On obtient une constante de vitesse $k'K_2 = k'/k$. dont l'énergie d'activation est $E_a = E' + E - E..$.
Elle doit être < 0 pour que la vitesse $\downarrow$ si $T \uparrow$.

B. Purification de l'acide nitrique

- B1. voir cours
- B2. Azéotrope
- B3. $T_{\text{eb}} = 110 + (3/12)10 = 112,5 \text{ } ^\circ\text{C}$
- B4. $x_v = 0,1$
- B5. $T_h < T_b$
- B6. $T_h = 100^\circ\text{C}$ et $T_b = 122$
- B7. En haut : eau vapeur ; en bas : mélange liquide azéotrope
- B8. $1000 \text{ g} = m = m_{\text{eau}} + m_{\text{acide}}$ et $x = 0,4$, dc $m_a = 400 \text{ g}$ et $m_e = 600 \text{ g}$. Dans l'azéotrope se trouve tout l'acide, dc $m_A = m_a/x_A \approx 585 \text{ g}$ puis la masse d'eau dans l'azéotrope est $(1-x_A)m_A \approx 185 \text{ g}$ et le reste de l'eau se trouve dans la vapeur, soit $600 - 185 = 415 \text{ g}$
- B9. H_2SO_4