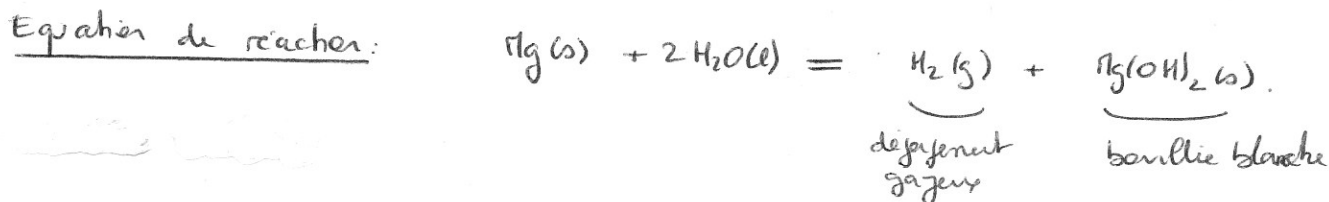




Thermodynamique

1. LE CHAUFFE - PLAT

Démarche : la température finale du dispositif (80°C) permet de déterminer la masse de magnésium à utiliser. Avant cela, il faut identifier l'équation de la réaction.



Caractère total ?

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

loi de Hess : $\Delta_r G^\circ = \underbrace{\Delta_f G^\circ(\text{H}_2, g)}_{=0} + \Delta_f G^\circ(\text{Mg}(\text{OH})_2, s) - \underbrace{\Delta_f G^\circ(\text{Mg}, s)}_{=0} - 2\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}, l)$

Ce sont les états standard de référence des éléments magnésium et hydrogène.

$$\Delta_r G^\circ = -359,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{à } 298 \text{ K}$$

⇒ à 298 K,

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(298)}{R \times 298}\right) = 3 \cdot 10^{62}$$

la réaction est tellement favorable qu'il paraît légitime de considérer la transformation quasi-totale.

Réactif limitant ? En toute vraisemblance, le magnésium, plus cher, est choisi comme réactif limitant.

Par ailleurs, l'objectif précise l'obtention d'une bouillie, qui devrait être le solide $\text{Mg}(\text{OH})_2(s)$ dans de l'eau.

Et il est dit que l'eau est aussi chauffée jusqu'à 80°C.

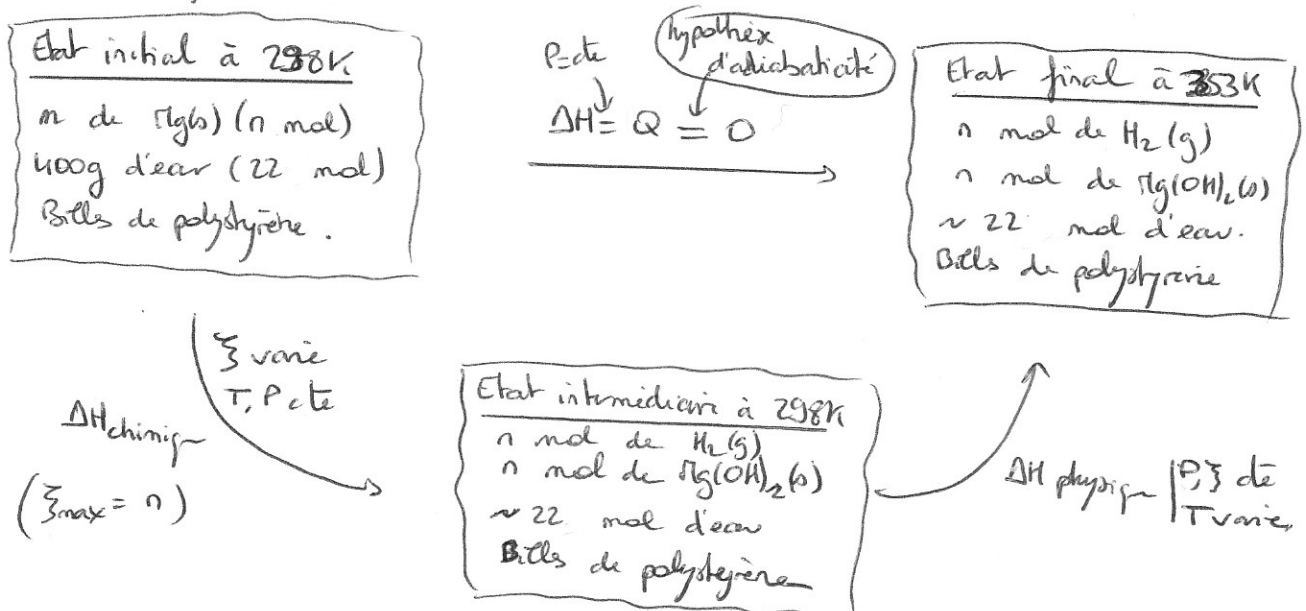
Caractère exothermique ?

D'après la loi de Hess, $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Mg(OH)}_2, s) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2, g) - \Delta_f H^\circ(\text{Mg}, s) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, l)$.

$$\Delta_r H^\circ = -352,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \rightarrow \text{transformation exothermique}$$

\Rightarrow cohérent avec l'augmentation de température.

Cycle thermodynamique représentant l'addition du système.



Hypothèses simplificatrices:

- * Pour mener le calcul à son terme, on suppose que l'addition est suffisamment rapide pour pouvoir négliger les pertes thermiques.
- * En l'absence d'informations sur l'isoballage (couvercle, ...) et sur la capacité thermique du polystyrène, on peut ici négliger leur influence.
- * Le gaz H₂ a pu s'échapper de la coupelle \rightarrow il n'est pas chauffé pendant la seconde phase.
- * On assimile l'eau salée à de l'eau pure en termes de capacité thermique et de masse volumique (1000ml d'eau salée \rightarrow ~ 1000g d'eau)

Application numérique:

$$\Delta H = 0 = \Delta H_{\text{chim}} + \Delta H_{\text{phys}}$$

$$0 = n \cdot \Delta_r H^\circ + [n \cdot c_{p,m}(\text{Mg(OH)}_2) + 22 \cdot c_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, l)] (T_f - T_i)$$

$$\Rightarrow n = 0,3 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \text{masse de magnésium: } 6,4 \text{ g.}$$
$$\text{Coût: } 0,3 \text{ € / coupelle.}$$

Validation du calcul.

* Etait-il légitime de considérer que la quantité de matière d'eau est quasi-constante ?

Oui 0,3 mol de Mg nécessite 0,6 mol d'eau pour réagir.
 \Rightarrow la quantité d'eau passe de 22,2 mol à 21,6 mol.

* Le magnésium était-il limitant ?

Oui $\frac{n_{\text{Mg}}}{1} < \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{2}$

* la masse de magnésium obtenue ne paraît pas aberrante. En revanche, la quantité de magnésium est sous-estimée du fait des approximations.

Améliorations possibles du modèle :

\rightarrow on pourrait considérer qu'il y a des pertes thermiques. Dans ce cas, l'énergie libérée par la transformation chimique n'est pas entièrement récupérée par le chauffage du milieu. Ceci reviendrait à ajouter un coefficient devant $n \cdot \Delta H^\circ$.

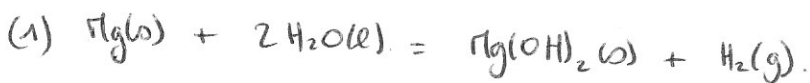
Expl : si l'on estime qu'il y a 20% de pertes thermiques, l'équation devient :

$$0,80 \cdot n \cdot \Delta H^\circ + [n \cdot C_{p,m}(\text{Mg(OH)}_2) + 22 C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, l)] (T_f - T_i) = 0.$$

\rightarrow on pourrait ajouter une capacité thermique de la cuvette car celle-ci prélève une partie de la chaleur.

$$\Rightarrow n \cdot \Delta H^\circ + [n \cdot C_{p,m}(\text{Mg(OH)}_2) + 22 C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, l) + C_{\text{cuvette}}] (T_f - T_i) = 0.$$

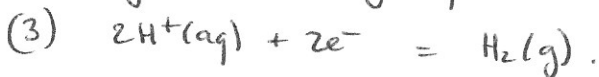
Autre méthode par calcul K° au début du problème.



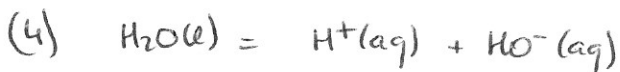
$$\Delta_r G_1^\circ = -RT \ln K^\circ$$



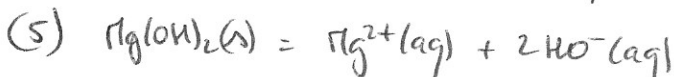
$$\Delta_{1/2} G_2^\circ = 2FE^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})$$



$$\Delta_{1/2} G_3^\circ = -2FE^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.$$



$$\Delta_r G_4^\circ = -RT \ln K_e = 0,00\text{V}$$



$$\Delta_r G_5^\circ = -RT \ln K_s$$

$$(1) = -(5) + (3) + (2) + 2(4)$$

Loi de Hess : $\Delta_r G_1^\circ = -\Delta_r G_5^\circ + \Delta_{1/2} G_3^\circ + \Delta_{1/2} G_2^\circ + 2\Delta_r G_4^\circ$

$$K^\circ = \frac{(K_e)^2}{K_s} \cdot 10^{-\frac{E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})}{0,03}}$$

(3)

PRODUCTION INDUSTRIELLE D'ACIDE SULFURIQUE

B1 - Étude de l'oxydation du dioxyde de soufre.

a) Enthalpie standard de réaction: $\Delta_r H_1^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = -98,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Entropie standard de réaction: $\Delta_r S_1^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ = -93,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Enthalpie libre standard de réaction:

$$\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r H_1^\circ - T \cdot \Delta_r S_1^\circ = -98,8 \cdot 10^3 + 93,9 \cdot T$$

La transformation est favorable si $K^\circ > 1 \Leftrightarrow \Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ < 0$.

$$\Rightarrow \boxed{T < 1052 \text{ K}}$$

b) $K_1^\circ(T=718\text{K}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) \Rightarrow \boxed{K_1^\circ(T=718\text{K}) = 192}$

On vérifie bien que $K^\circ > 1$ est cohérent avec $T < 1052 \text{ K}$.

c) Nombre de paramètres intensifs nécessaires pour définir le système:

$$X=5 : T, P, x_{\text{SO}_2}^g, x_{\text{SO}_3}^g, x_{\text{O}_2}^g$$

Relations fixant ou liant les valeurs de ces 5 paramètres intensifs:

$$Y=2$$

À sein de la phase gaz: $x_{\text{SO}_2}^g + x_{\text{SO}_3}^g + x_{\text{O}_2}^g = 1$.

Relation de Gibbs-Waage: $K^\circ(T) = Q_{\text{ref}} = \frac{a_{\text{SO}_3}}{a_{\text{SO}_2} \cdot (a_{\text{O}_2})^{1/2}}$

$$\boxed{K^\circ(T) = \frac{x_{\text{SO}_3}}{x_{\text{SO}_2} \cdot (x_{\text{O}_2})^{1/2}} \left(\frac{P^0}{P}\right)^{1/2}}$$

\Rightarrow Le rank est égale à 3.

L'expérimentateur dispose de 3 degrés de liberté pour contrôler totalement la position de l'équilibre chimique étudié.

Par exemple, T , P et x_{O_2} peuvent être contrôlés indépendamment.

d) $\Delta_r H^\circ < 0$: la réaction est exothermique

D'après la loi de Van't Hoff, $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{1}{K^\circ} \frac{dK^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \Rightarrow \frac{dK^\circ}{dT} = \frac{K^\circ}{RT^2} \Delta_r H^\circ$

$\Rightarrow K^\circ$ est ici une fonction décroissante de T .

\Rightarrow Sur le plan thermodynamique, il est préférable de travailler à basse température mais pas trop basse, car sur le plan cinétique, cela ralentit la réaction. (4)

② En supposant que le système ait atteint l'équilibre chimique,

$$Q_r = K^o \Leftrightarrow K^o = \frac{x_{SO_3}}{x_{SO_2} \cdot (x_{O_2})^{1/2}} \left(\frac{p^o}{P}\right)^{1/2}$$

En augmentant P , Q_r est diminué ce qui implique $Q_r < K^o$.
L'équilibre évolue alors ds le sens de formation de SO_3 .

Baisser la pression est intéressant pour optimiser la formation de SO_3 .

⑧ Bilan de matière :

	$SO_2(g)$	$+ \frac{1}{2} O_2(g)$	$= SO_3(g)$	n_{gaz}
E Init	n_0	n	0	$n_0 + n$
Eult.	$n_0 - \xi$	$n - \frac{1}{2}\xi$	ξ	$n_0 + n - \frac{1}{2}\xi$
	$n_0(1-\alpha)$	$n - \frac{1}{2}n_0\alpha$	$n_0\alpha$	$n + n_0(1 - \frac{1}{2}\alpha)$

$\alpha = \frac{\xi}{n_0}$

A l'équilibre chimique,

$$K^o = \frac{x_{SO_3}}{x_{SO_2} (x_{O_2})^{1/2}} \left(\frac{p^o}{P}\right)^{1/2}$$

$$K^o = \frac{\frac{n_0\alpha}{n_{gaz}} (P^o)^{1/2}}{\frac{n_0(1-\alpha)}{n_{gaz}} (x_{O_2} P)^{1/2}}$$

$$K^o = \frac{\alpha}{1-\alpha} \left(\frac{P^o}{P_{O_2}}\right)^{1/2} \Rightarrow$$

remplacement de x_{SO_2} et x_{SO_3} par n_i/n_{gaz} .

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{1}{K^o} \sqrt{\frac{P^o}{P_{O_2}}}}$$

Pour augmenter la production de SO_3 , il faut chercher à augmenter α , ce qui revient à augmenter P_{O_2} . (en maintenant les autres paramètres constants)

B2 - Synthèse industrielle de SO_3 .

① Composition initiale (P n_{tot} initial = 100 mol) : 7,6 mol de SO_2 ,
11,0 mol de O_2 ,
81,4 mol de N_2 .

Bilan de matière :

	$SO_2(g)$	$+ \frac{1}{2} O_2(g)$	$= SO_3(g)$	N_2	n_{gaz}
Init	7,6	11,0	0	81,4	100
Uttener	$7,6 - \xi$	$11 - \frac{1}{2}\xi$	ξ	81,4	$100 - \frac{\xi}{2}$

A l'équilibre chimique, $K^0 = Q_r = \frac{n_{SO_3}}{n_{SO_2} \cdot (n_{O_2})^{1/2}} \left(\frac{P^0}{P}\right)^{1/2} = \frac{n_{SO_3} (n_{O_2})^{1/2}}{n_{SO_2} \cdot (n_{O_2})^{1/2}} \left(\frac{P^0}{P}\right)^{1/2}$

$$K^0 = \frac{\xi \cdot (100 - \frac{1}{2}\xi)^{1/2}}{(7,6 - \xi) (11 - \frac{1}{2}\xi)^{1/2}} \left(\frac{P^0}{P}\right)^{1/2}$$

b) Le taux de conversion $\alpha = \frac{\xi}{\xi_{max}} = \frac{\xi}{7,6} \Rightarrow K^0 = \frac{\alpha (100 - 3,8\alpha)^{1/2}}{(1-\alpha) (11 - 3,8\alpha)^{1/2}} \left(\frac{P^0}{P}\right)^{1/2}$

D'après l'énoncé α proche de 1. l'équation se simplifie ainsi:

$$K^0 \approx \frac{1 \times (100 - 3,8)^{1/2}}{(1-\alpha) (11 - 3,8)^{1/2}} \Rightarrow \text{comme } K^0 = 192 \text{ à } 718K, \text{ on trouve}$$

$$\alpha = 0,98 \Rightarrow \text{approximatif valable}$$

(Remarque sans approximation, la résolution de l'équation conduit aussi à $\alpha = 0,98$).

c) Graphiquement, on peut voir que α est important (conversion importante du réactif SO_2) tant que $T < 800K$

Sur le plan cinétique, il faut $T > 600K$

$$600 < T < 800K$$

d) A 718K, on pourrait espérer au maximum un rendement de 99%, mais on ne laisse pas assez de temps au système pour atteindre l'état final.

$$\Rightarrow \alpha_1 = 0,65. \Rightarrow$$

$$\xi_{final} = 4,9 \text{ mol.}$$

Composition du gaz en sortie:

$$\begin{aligned} n_{SO_2, f} &= 2,7 \text{ mol} \\ n_{O_2, f} &= 8,6 \text{ mol} \\ n_{SO_3, f} &= 4,9 \text{ mol.} \\ n_{N_2, f} &= 81,4 \text{ mol.} \end{aligned}$$

e) La variation de température est due à la libération d'énergie par la transformation chimique.

$$\Delta H = Q = 0 = \Delta H_{chim} + \Delta H_{phys}$$

\uparrow \uparrow
 Pcte adiabatique

(Faire un cycle type "Température de flamme").

$$0 = \xi_f \cdot \Delta_r H^0 + [2,7 (C_p(SO_2)) + 8,6 (C_p(O_2)) + 4,9 (C_p(SO_3)) + 81,4 (C_p(N_2))] (T_{S1} - T_{E1})$$

$$\Rightarrow T_{S1} - T_{E1} = 145K$$

$$\Rightarrow T_{S1} = 863K$$

(6)

8) Les gaz peuvent être introduits dans le réacteur suivant, mais à cette température, le rendement sera moins bon.

Il faudrait donc le refroidir

Par cela, on peut utiliser 1 échangeur thermique: le gaz circule ds ds tuyaux entourés par 1 fluide plus froid ce qui permet de diminuer la température (c'est l'analogie d'un réfrigérant).