



Thermodynamique

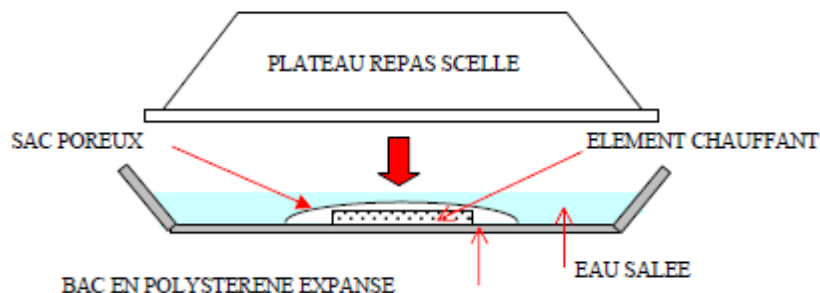
1 - Le chauffe-plat

Dans ce genre d'exercices, il n'y a pas une seule façon de répondre à la problématique. L'explicitation de la démarche de résolution est cruciale. Toute tentative / piste de réponse vraisemblable sera valorisée à condition qu'elle soit communiquée de façon intelligible pour le lecteur.

Document 1

Principe du chauffe-plat

Une coupelle contient un sac poreux à l'intérieur duquel des grains métalliques (95 % de magnésium et 5 % de fer en masse) sont dispersés parmi des billes de polyéthylène haute densité. Le plateau à chauffer s'adapte sur le dessus de la coupelle. La mise en marche s'opère par addition de 400 mL d'eau dans la coupelle. Ce dispositif permet d'élever la température de l'eau jusqu'à 80°C afin de réchauffer, à la façon d'un bain-marie, le plateau-repas en moins de 15 minutes.



Document 2

Observations pendant le fonctionnement du dispositif

L'ajout d'eau salée dans la coupelle engendre une forte effervescence et un rapide échauffement. Quand l'opération est terminée, la grenaille métallique a fait place à une bouillie blanche d'hydroxyde de magnésium, dispersée sur les billes de polyéthylène. Le gaz dégagé est très inflammable.

Question :

Vous devez rencontrer votre directeur pour lui parler de ce projet de chauffe-plat. En préparation de l'entrevue, vous devez évaluer la viabilité du projet et calculer le prix des matières premières nécessaires à la production d'une coupelle. Quelle quantité de magnésium faut-il introduire par coupelle ? Quel coût cela représente-t-il ? Cela vous paraît-il raisonnable ?

Quelques données :

- Chez Sigma-Aldrich, 2,5 kg de magnésium sont vendus 116 €.
- Potentiel standard E° du couple $Mg^{2+}(aq)/Mg(s)$: - 2,4 V
- Produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium : $K_s (Mg(OH)_2) = 10^{-19}$
- Grandeurs thermodynamiques

Voir, à la page suivante, des extraits de l'*Usuel de chimie générale et minérale*, M. Bernard et F. Busnot, éd. Dunod

Formule	État	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$	S^0	C_p^0	$\Delta_{fus} H^0$	$\Delta_{vap} H^0$
		kJ.mol ⁻¹		J.K ⁻¹ .mol ⁻¹		kJ.mol ⁻¹	
Hydrogène							
H	g*	218,0	203,3	114,7	20,8		
² H(D)	g	221,7	206,5	123,2	20,8		
H ⁺	g	1 536,2	1 532	109	20,8		
	aq*	0	0	0	0		
H ⁻	g	139,7					
H ₂	g*	0	0	130,7	28,8	0,12	0,898
² H ₂ (D ₂)	g	0	0	144,9	28,8	0,2	
HO	g	39,0	34,2	183,7	29,9		
HO ⁻	g	-140,9					
	aq*	-230	-157,3	-10,8	-148,5		
H ₂ O	liq*	-285,8	-237,1		75,3	6,01	40,65
	g*	-241,8	-228,6	188,8	33,6		43,98 à 25°C
² H ₂ O(D ₂ O)	liq	-294,6	-243,5	75,9	84,3	6,3	
	g	-249,2	-234,6	198,2	34,3		
H ₂ O ₂	liq	-187,8	-120,4	109,6	89,1	12,5	51,6 à 25°C
	g	-136,3	-105,6	232,7	43,1		
	aq	-191,2	-134,1	143,9			

Formule	État	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$	S^0	C_p^0	$\Delta_{fus} H^0$	$\Delta_{vap} H^0$
		kJ.mol ⁻¹		J.K ⁻¹ .mol ⁻¹		kJ.mol ⁻¹	
Magnésium							
Mg	c*	0	0	32,7	24,9	8,48	131,8
	g*	147,1	112,5	148,6	20,8		
Mg ²⁺	g	2 348,5					
	aq*	-466,9	-454,8	-138,1			
MgBr ₂	c	-524,3	-503,8	117,2		39,3	
MgBr ₂ , 6H ₂ O	c	-2 410	-2 056	397,5			
MgCO ₃	c	-1095,8	-1012,1	65,7	75,5		
MgCl ₂	c	-641,3	-591,8	89,6	71,4	43,1	136,8
MgCl ₂ , H ₂ O	c	-966,6	-861,8	137,2	115,3		
MgCl ₂ , 2H ₂ O	c	-1 279,7	-1 118	179,9	159,2		
MgCl ₂ , 4H ₂ O	c	-1 899	-1 623,5	264	241,4		
MgCl ₂ , 6H ₂ O	c	-2 499	-2 115	366,1	315,1	34,3	
Mg(OH)Cl	c	-799,6	-731,8	83,7			
Mg(ClO ₄) ₂	c	-568,9					
Mg(ClO ₄) ₂ , 6H ₂ O	c	-2 445,5	-1 863,1	520,9			
MgCrO ₄	c	-1 343,5					
MgF ₂	c*	-1 124,2	-1 071,1	57,2	61,6	58,7	272
MgH ₂	c	-75,3	-36	31,1	35,4		
MgI ₂	c	-364,0	-358,2	129,7		29	
Mg ₃ N ₂	c	-460,7					
Mg(NO ₃) ₂	c	-790,7	-589,5	164,0	141,9		
Mg(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O	c	-2 613,3	-2 080,7	451,9		41	
MgO	c*	-601,6	-569,3	27,0	37,2	78	
Mg(OH) ₂	c	-924,5	-833,6	63,2	77		
Mg ₃ (PO ₄) ₂	c	-3 780,7	-3 538,8	189,2	213,5	46	
Mg(NH ₄)PO ₄ , 6H ₂ O	c	-3 681,9					
MgS	c	-346,0	-341,8	50,3	45,6		
MgSO ₄	c	-1 284,9	-1 170,6	91,6	96,5	14,6	
MgSO ₄ , H ₂ O	c	-1 602,1	-1 428,8	126,4			
MgSO ₄ , 2H ₂ O	c	-1 908,7					
MgSO ₄ , 4H ₂ O	c	-2 496,6					
MgSO ₄ , 6H ₂ O	c	-3 086,9	-2 632,2	348,2	348,1		
MgSO ₄ , 7H ₂ O	c	-3 388,7	-2 871,8	372,4	-		
MgSiO ₃	c	-1 549,0	-1 462,1	67,7	81,4		
Mg ₂ SiO ₄	c	-2 174	-2 055,1	95,1	118,5	71,0	

2. Production industrielle de l'acide sulfurique

La production industrielle d'acide sulfurique repose sur l'oxydation du dioxyde de soufre SO_2 en trioxyde de soufre SO_3 (procédé dit de contact) en présence de catalyseur. Le dioxyde de soufre provient soit de l'oxydation directe du soufre liquide finement pulvérisé, soit des gaz issus des fours de calcination de sulfures métalliques, tels pyrite (FeS) ou galène (PbS).

La réaction d'oxydation de SO_2 , réalisée dans un convertisseur où règne la pression P , a pour équation :



B 1 / ETUDE DE L'OXYDATION DU DIOXYDE DE SOUFRE SO_2

B1*a. A l'aide des données thermodynamiques fournies en annexe, évaluer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^\circ(T)$ de la réaction [1] en fonction de la température, en se plaçant dans les conditions de l'approximation d'Ellingham. Définir le domaine de température où cette réaction est thermodynamiquement favorisée.

B1*b. Calculer la constante d'équilibre $K_1^\circ(T)$ pour $T = 718$ K.

B1*c. Déterminer et analyser la variance v de l'équilibre [1].

B1*d. Comment choisir la température pour favoriser la synthèse de SO_3 ?

B1*e. Qualifier la pression qui doit régner dans l'enceinte pour optimiser la production de SO_3 .

Le taux de conversion α de la réaction est défini comme le rapport entre le nombre de moles de SO_3 (à l'instant t) et le nombre initial de moles de SO_2 .

B1*f. Montrer que le taux de conversion à l'équilibre α , la constante d'équilibre $K^\circ(T)$, la pression partielle d'oxygène (exprimée en bar) ainsi que la pression de référence p° (1 bar) vérifient la relation :

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{1}{K^\circ(T)} \sqrt{\frac{p^\circ}{p(O_2)}}} \quad [r1]$$

En déduire l'effet d'un accroissement de la pression partielle d'oxygène sur la conversion de SO_2 , tous les autres paramètres restant inchangés.

B 2 / SYNTHÈSE INDUSTRIELLE DE SO_3

A la sortie du four de grillage, on récupère (après dépoussiérage) le dioxyde de soufre dans un mélange (SO_2 , O_2 , N_2) puis on le transforme en trioxyde de soufre par action de l'oxygène de l'air. Sans catalyseur, la réaction ne se produit, avec une vitesse intéressante du point de vue industriel, qu'au-dessus de 800 K ; il est donc nécessaire d'utiliser un catalyseur V_2O_5 (procédé de contact), pour travailler à plus basse température.

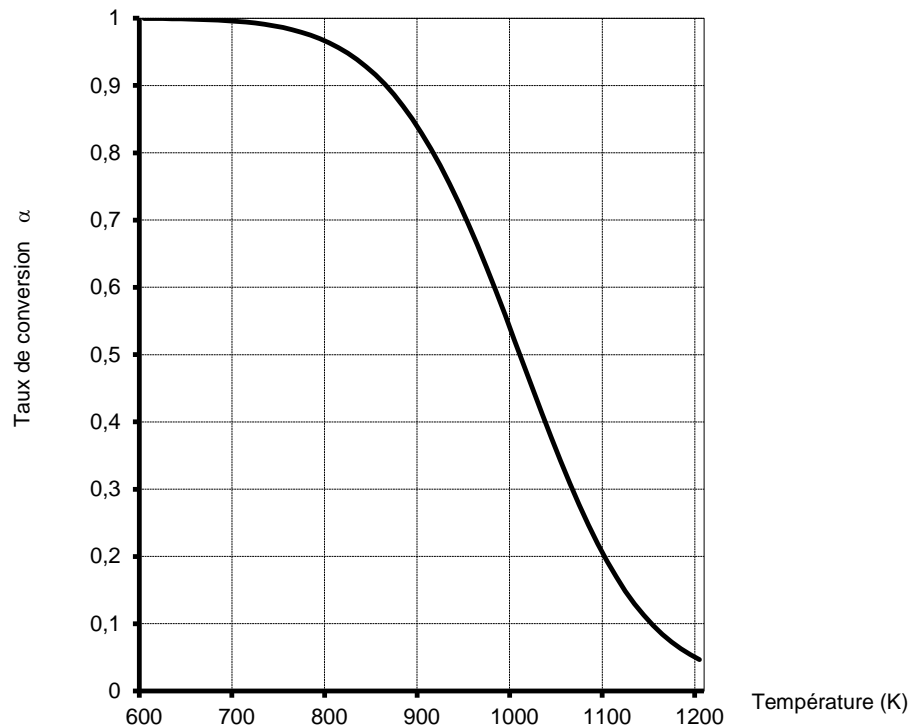
Les gaz issus d'un réacteur d'oxydation du soufre liquide ont la composition molaire suivante :

7,6 % SO_2 11,0 % O_2 81,4 % N_2

B2*a. Partant de 100 moles de gaz (SO_2 , O_2 , N_2), déterminer l'expression reliant la constante d'équilibre, la quantité (notée ξ) de SO_3 formé et la pression totale P .

B2*b. Le convertisseur fonctionnant à $T = 718$ K, à la pression atmosphérique p° , calculer le taux de conversion α de SO_2 en SO_3 , (effectuer les simplifications que vous jugerez nécessaires à l'obtention d'un taux de conversion proche de l'unité).

L'évolution exacte du taux de conversion α en fonction de la température (la pression totale P demeurant constante), est représentée sur l'abaque suivant (figure 5) :



B2*c. A partir de quelle valeur (approchée) de la température, le taux de conversion α se met-il à chuter ? Sachant que d'un point de vue cinétique, la réaction ne démarre que vers 600 K, évaluer l'intervalle de travail possible.

Dans le contexte industriel, la conversion $SO_2 \rightarrow SO_3$ se déroule dans un réacteur d'oxydation catalytique à quatre étages. Dans chaque étage, adiabatique et isobare, la température des gaz passe de T_E à l'entrée à T_S à la sortie. Considérons le premier compartiment, où l'oxydation de SO_2 est réalisée à 718 K sous 1 bar, durant un temps tel que le rendement atteigne seulement $\alpha_1 = 65\%$.

B2*d. Quelle est la composition molaire du mélange de sortie (indication : le taux de conversion est considéré comme valant le produit de α lu sur le graphe, multiplié par le rendement de 65 %, soit $0,99 \times 0,65 = 0,6435$) ?

B2*e. Déterminer l'écart ($T_{S1} - T_{E1}$), puis la température de sortie T_{S1} , en considérant que la durée du contact est suffisante pour que ce rendement α_1 soit atteint (les capacités thermiques molaires à pression constantes sont fournies en annexe).

B2*f. Les gaz, à cette température T_{S1} , peuvent-ils être introduits dans le second étage d'oxydation catalytique ? Quel serait alors le taux de conversion à cette température ? Que conviendra-t-il de faire subir aux gaz entre ces deux étages ? Quel type d'appareil faudra-t-il utiliser ?

DONNEES NUMERIQUES

Masses molaires (en g.mol^{-1}) : O : 16 ; N : 14 ; S : 32
 Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
 Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

Données thermodynamiques : (à 298 K) supposées indépendantes de la température

Élément ou composé	C_p ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol^{-1})	S° ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
O ₂ (g)	34,2	0	205,0
N ₂ (g)	31,2	0	191,5
SO ₂ (g)	51,1	- 296,9	248,0
SO ₃ (g)	76,6	- 395,7	256,6