

CHIMIE INDUSTRIELLE

Le dioxyde de soufre (SO_2), provenant de la combustion des combustibles fossiles (charbons, gaz naturels, dérivés du pétrole comme le fioul lourd par exemple) et des rejets de l'industrie chimique, est un des polluants atmosphériques responsables des pluies acides.

Mais le dioxyde de soufre est également un intermédiaire chimique industriel important utilisé par exemple dans la synthèse de l'acide sulfurique (H_2SO_4).

Premier exercice : le dioxyde de soufre un polluant atmosphérique

Pour lutter contre cette pollution on peut agir de manière préventive en diminuant la teneur en soufre des produits pétroliers mais aussi de manière curative en traitant les effluents (fumées et rejets industriels) avant leur libération à l'atmosphère.

Contrôle chimique de la teneur en SO_2 (gaz) dans un effluent gazeux d'une cheminée.

Le dioxyde de soufre étant très soluble dans l'eau on fait barboter lentement un volume de $0,1 \text{ m}^3$ d'air, prélevé à proximité de la sortie de la cheminée, dans 50 mL d'eau distillée de façon à obtenir 50 mL d'une solution aqueuse incolore de dioxyde de soufre.

On réalise un dosage d'oxydoréduction de cette préparation par une solution acidifiée de permanganate de potassium (K^+ , MnO_4^-) de couleur violette et de concentration molaire volumique $C_1 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le volume de la solution de permanganate de potassium nécessaire pour obtenir l'équivalence est $V_{1\text{éq}} = 12 \text{ mL}$.

1- On rappelle que pour le couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ la demi-équation électronique correspondante s'écrit :



Écrire pour l'autre couple intervenant (voir les données) la demi-équation électronique correspondante.

2- Écrire l'équation globale d'oxydoréduction intervenant au cours de ce dosage en justifiant son sens.

3- Expliquer le changement de couleur qui permet de repérer l'équivalence.

Quel est le nombre de moles d'ions permanganate contenus dans les 12 mL utilisés pour obtenir l'équivalence ?

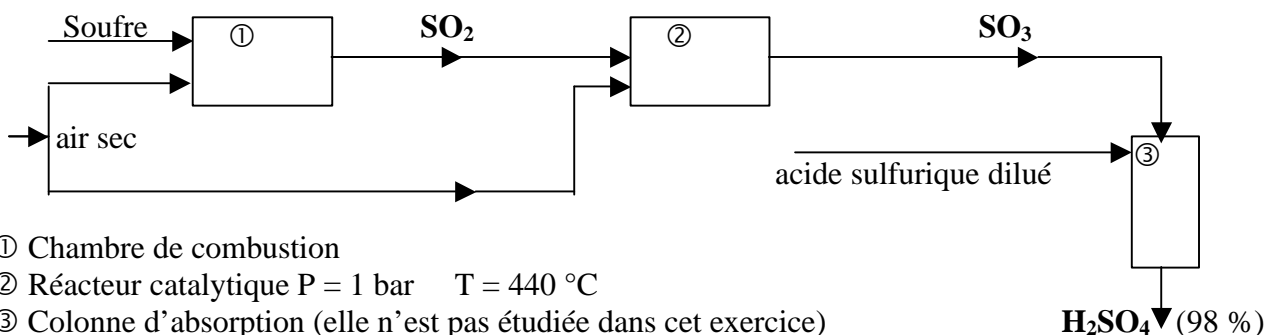
4- En déduire le nombre de moles de dioxyde de soufre dans les 50 mL de solution préparée puis vérifier que l'effluent gazeux analysé contient $7,5 \cdot 10^{-4}$ mole de SO_2 par m^3 .

5- Sachant que les normes de la CEE fixent une teneur massique en SO_2 de $250 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, comparer cette valeur à la teneur massique en SO_2 de l'effluent. Conclure.

Données : Potentiels standard E° en V : $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2$: 0,17 $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$: 1,51
(violet) / (incolore)

Masses molaires atomiques en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: S = 32 O = 16

Deuxième exercice : le dioxyde de soufre dans la synthèse de H₂SO₄



① Chambre de combustion

② Réacteur catalytique P = 1 bar T = 440 °C

③ Colonne d'absorption (elle n'est pas étudiée dans cet exercice)

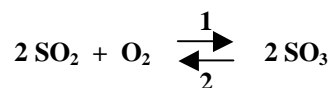
H₂SO₄ (98 %)

Schéma simplifié de la synthèse de l'acide sulfurique

① Chambre de combustion : préparation du dioxyde de soufre.

② Réacteur catalytique : préparation du trioxyde de soufre.

Dans ce réacteur s'établit l'équilibre en phase gazeuse suivant :



Bien que dans la synthèse industrielle le diazote de l'air soit présent dans le mélange nous négligerons son influence dans l'étude de cet équilibre.

1- Écrire l'équation de la combustion du soufre dans le dioxygène.

2- Montrer que la réaction de préparation du trioxyde de soufre, dans le sens **1**, est exothermique en calculant la variation d'enthalpie correspondante ΔH°_1 à 25 °C

Données : Enthalpies standards de formation à 25 °C

$$\Delta H^\circ_f(\text{SO}_2) = -295 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta H^\circ_f(\text{SO}_3) = -395 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

3- Quelle est l'influence d'une élévation de température sur le rendement de cet équilibre ?

Quelle est l'influence d'une élévation de température sur la vitesse de cette réaction ?

Vos deux conclusions vont-elles dans le même sens ?

4- A la température maintenue constante au cours de la synthèse de SO₃ (440 °C) la vitesse de la réaction n'est pas suffisante mais pour maintenir un bon rendement on ne peut pas augmenter la température. C'est pourquoi on utilise un catalyseur à base d'oxyde de vanadium.

Quel est le rôle essentiel d'un catalyseur ? Modifie-t-il le rendement de l'équilibre ?

5- Donner l'expression de la constante d'équilibre K_p de cet équilibre en fonction des pressions partielles puis son expression en fonction des fractions molaires et de la pression totale.

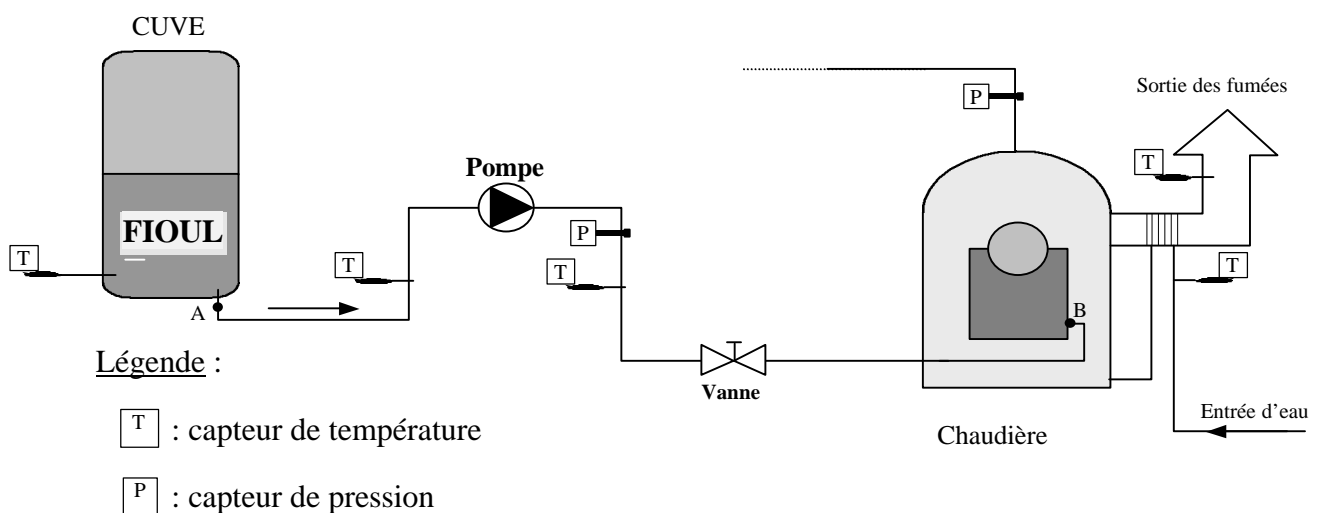
PHYSIQUE INDUSTRIELLE

ON PRÉCISE QUE LES PARTIES A ET B PEUVENT ÊTRE TRAITÉES INDÉPENDEMMENT L'UNE DE L'AUTRE

On veut étudier une installation de chauffage industrielle constituée de 5 chaudières dont les rôles sont différents.

Dans cette étude, on s'intéressera uniquement à une des chaudières à vapeur.

On donne sur le **document n° 1** le schéma de principe de l'installation simplifiée.



Document 1 : schéma de l'installation

La chaudière est alimentée en fioul lourd, stocké dans une cuve cylindrique d'une capacité de 900 m^3 . Il est acheminé vers les chaudières par une pompe centrifuge à travers une conduite de diamètre $D = 65 \text{ mm}$.

Pendant son transfert il traverse un échangeur à plaques (non représenté sur le schéma) qui élève la température jusqu'à 65 °C .

Cette opération est nécessaire car elle augmente considérablement la fluidité du fioul, évitant des problèmes liés à une trop forte viscosité lors de l'acheminement dans la conduite et l'injection dans le brûleur.

La viscosité cinématique moyenne du fioul à la température de 65 °C est égale à $\nu = 45 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, sa masse volumique $\rho = 883 \text{ kg/m}^3$

Pour alimenter une telle installation, le débit volumique nécessaire est de $1,2 \text{ m}^3/\text{h}$

La pression en A est à un instant donné égale à $P_A = 1,6 \text{ bar}$.

La pression en B au niveau de l'injecteur à plein régime est quant à elle égale à $P_B = 20 \text{ bar}$.

PARTIE A : ÉTUDE DU RÉSEAU FIOUL LOURD

- 1°) Calculez la vitesse du fioul dans la conduite d'alimentation.
- 2°) Montrez que le nombre de Reynolds de l'écoulement vaut environ 145.
- 3°) Précisez la nature de cet écoulement.
- 4°) Calculez le coefficient de pertes de charge linéaires λ pour cet écoulement.
- 5°) A partir du **document 2 (pages 7 et 8)** retrouvez, les longueurs équivalentes de conduite droites $L_{\text{éq}}$ associées à l'ensemble des coudes de courbure moyenne à 90° et à une vanne à passage direct toute ouverte.
- 6°) Si la longueur réelle de tuyauterie de l'installation est $L = 60$ m, calculez les pertes de charge totales associées à la circulation du fluide.
Rappel : L'expression des pertes de charges est donnée par la relation :
$$|J_{\text{tot}}| = \lambda (L + \Sigma L_{\text{éq}}) \cdot v^2 / (2gD)$$
- 7°) Par application du théorème de Bernoulli généralisé entre les points A et B, d'altitude Z_A et Z_B , déterminez la hauteur manométrique H_P que doit fournir la pompe.
Proposez un choix de pompe à l'aide du **document 3 (pages 9 et 10)** ci-joint.
- 8°) En déduire la puissance utile fournie par cette dernière.

Autres données :

- On prendra $g = 10 \text{ m/s}^2$
- On admettra que $Z_B = Z_A$
- On rappelle que pour un régime laminaire $\lambda = 64/\text{Re}$

PARTIE B : ÉTUDE DU RÉSEAU VAPEUR

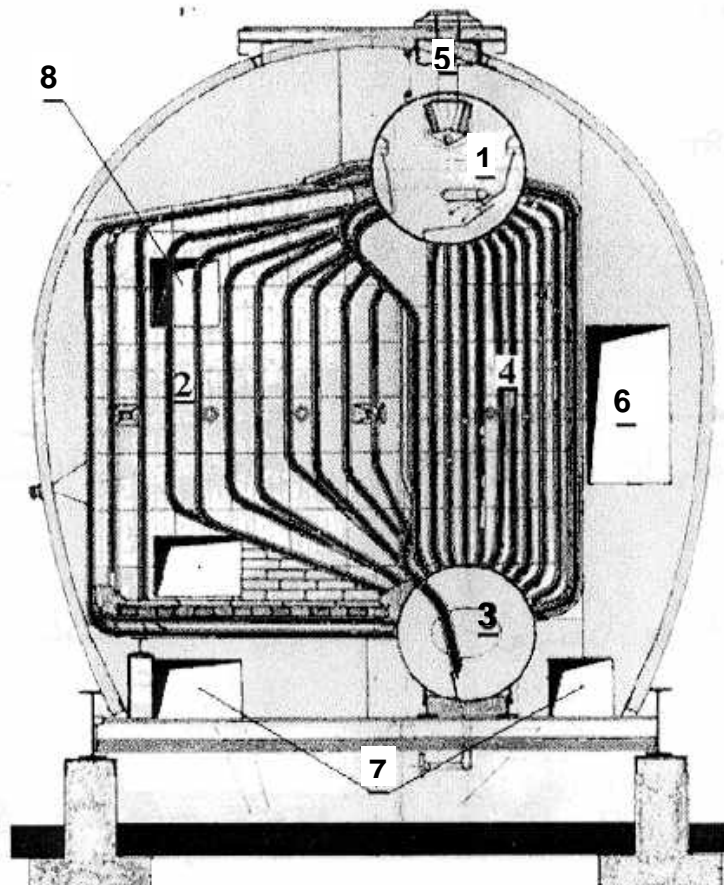
L'eau liquide est injectée dans le ballon supérieur (repère 1), puis circule à travers des tubes (rep. 2) jusqu'au ballon inférieur (rep. 3). L'eau passe de nouveau dans des tubes (rep. 4) pour rejoindre le ballon supérieur et se transformer à sa sortie en vapeur.

Les tubes sont placés dans le foyer de combustion afin d'être en contact direct avec la source de chaleur créée par le brûleur et ainsi faire bouillir l'eau pour produire de la vapeur.

Les bouches (rep. 6 et 7) permettent d'évacuer les fumées produites par la combustion.

En cas de surchauffe dans le foyer, une soupape de sécurité (rep. 8) permet l'évacuation de la vapeur sous pression.

Document 4 : vue en coupe d'une chaudière vapeur



1°) Dans le régime normal de fonctionnement de la chaudière, l'eau qui entre dans la chaudière est vaporisée de façon isobare sous une pression de 6 bar.
Elle ressort de la chaudière à l'état de vapeur saturante sèche (**document 4**).
Sur le diagramme de Mollier (**document 5, pages 11 et 12**) à rendre avec la copie, placer le point D correspondant à la vapeur en sortie de chaudière et préciser la température T_D . Justifier.

2°) Une sécurité placée sur le dispositif vapeur permet en cas de surpression d'évacuer la vapeur dans l'atmosphère, la pression seuil d'ouverture de la soupape est tarée à $P_s = 10$ bar.

Pour tester ce dispositif on bloque la vapeur dans la chaudière et on maintient le chauffage, la transformation peut alors être considérée comme isochore.

La vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait.

Montrez que dans ces conditions la température T_s de cette dernière, au moment de l'ouverture de la soupape est voisine de 450 °C.

3°) Placez le point S sur le diagramme de Mollier.

La soupape peut-être assimilée à une tuyère convergente, la pression critique au niveau du col est donnée par la formule

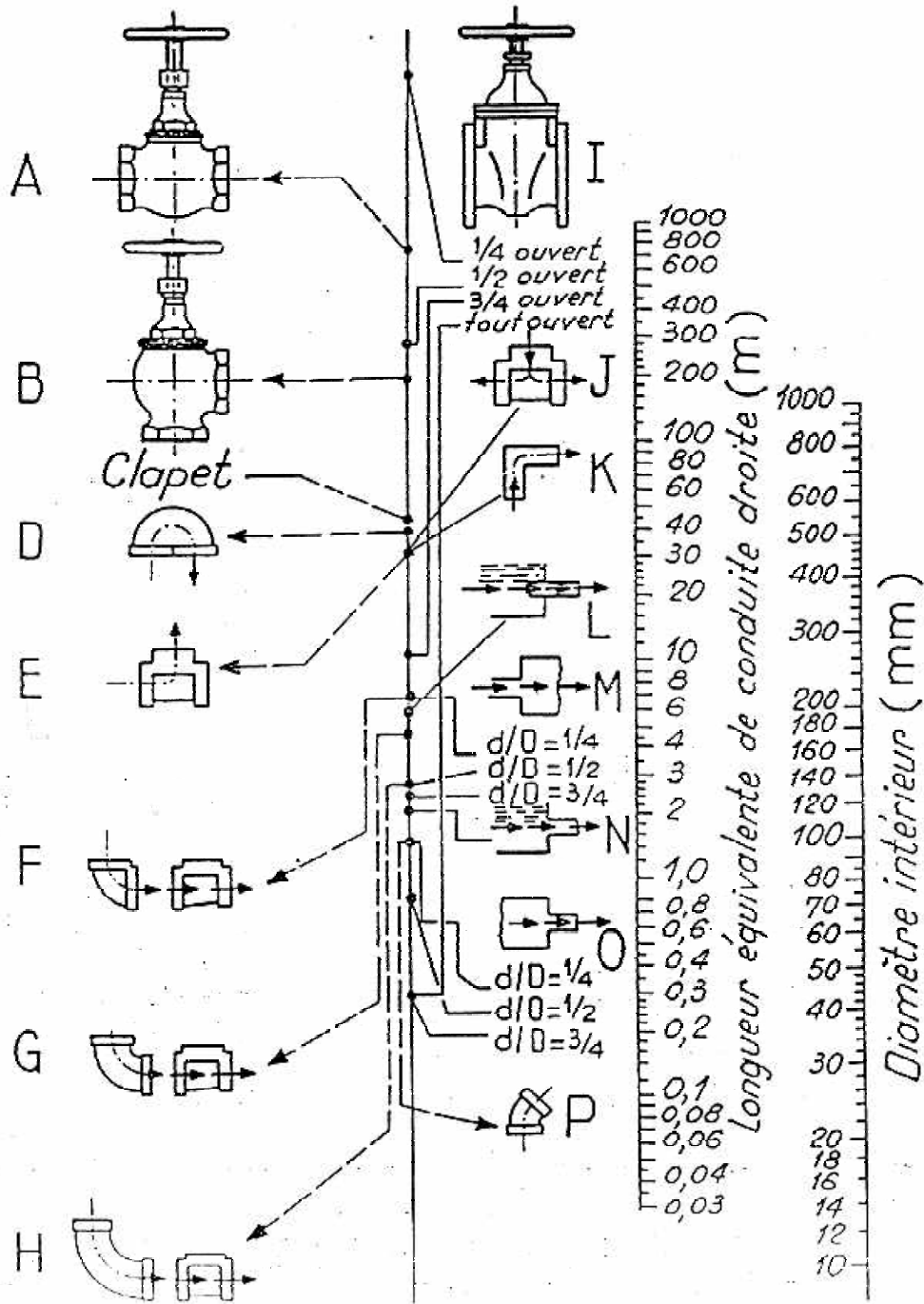
$$P_C = P_s (2/(\gamma+1))^{\gamma/\gamma-1}$$

Pour cette question on donne $\gamma = 1,22$.

Calculez P_C .

4°) Si l'on admet que la détente est isentropique, placez le point E sur le diagramme de Mollier, en déduire l'état de la vapeur en fin de transformation (nature, température).

pertes de charge en longueurs droites de conduites



- A robinet droit ouvert
- B robinet d'équerre ouvert
- C clapet de retenue à battant ouvert
- D coude à 180°
- E té fermé d'un côté

- F coude court à 90° ou té conique 1/2
- G coude de courbure moyenne à 90°
- H coude de grande courbure à 90° ou té normal
- J té
- K équerre
- I vanne à passage direct (ouvertures variables indiquées dessous)

- L ajutage rentrant
- M élargissement brusque
- N ajutage ordinaire
- O rétrécissement brusque
- P coude court à 45°

Document 3 :

Caractéristiques $H = f(Q)$ de différentes pompes

