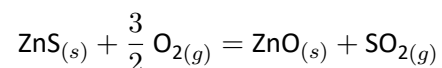


Grillage de la blende

La blende ZnS est le principal minerai naturel comportant du zinc. Le grillage de la blende permet sa transformation en oxyde de zinc avant l'obtention du zinc pur par d'autres procédés métallurgiques. La grillage se décrit par la réaction :



La réaction se fait à 1350 K en partant de réactifs à 298 K.

Données :

- o Enthalpies standard de formation à 298 K en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$:

Entité	ZnO _(s)	ZnS _(s)	SO _{2(s)}
$\Delta_f H^\circ$	-348,0	-202,9	-296,9

- o Capacités thermiques moyennes dans le domaine de température mis en jeu, en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$:

Entité	ZnO	ZnS	SO ₂	N ₂	O ₂	SiO ₂
C_p°	51,6	58,1	51,1	34,2	30,7	72,5

1) Calculer l'enthalpie standard de la réaction en supposant qu'elle a la même valeur à 298 K et à 1350 K. La réaction est elle endo ou exothermique ?

2) Quelle serait la température de fin de réaction pour un mélange stœchiométrique de blende et de dioxygène si la transformation était adiabatique? On suppose que le dioxygène est introduit sous forme d'air. En réalité, la température réactionnelle est inférieure à cette valeur : pourquoi ?

Une réaction est dite auto-entretenue si l'énergie thermique libérée par la réaction chimique pendant un intervalle de temps Δt est suffisante pour porter à la température de réaction les réactifs entrant dans le réacteur pendant cet intervalle de temps, ces nouveaux réactifs apportés étant à la température ambiante.

3) Le grillage de la blende pure est-il auto-entretenue ?

4) En fait, la blende n'est pas pure et contient une fraction molaire x de silice SiO₂. Quelle doit être la teneur en silice maximale x du minerai pour que la réaction demeure auto-entretenue ?



Correction

1) D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H_{\text{ZnO}}^\circ + \Delta_f H_{\text{SO}_2}^\circ - \Delta_f H_{\text{ZnS}}^\circ - \underbrace{\frac{3}{2} \Delta_f H_{\text{O}_2}^\circ}_{=0} = -442 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La réaction est donc exothermique.

2) Raisonnons sur une quantité de matière n de blende. On décompose la transformation en deux étapes fictives : d'abord la transformation chimique a lieu (en totalité, $\xi_f = \xi_{max} = n$) à $T_i = 298 \text{ K}$, puis les produits et le diazote spectateur sont chauffés jusqu'à la température finale T_f . Ainsi,

$$\Delta H = 0 = n \Delta_r H^\circ + \left[n C_{p,\text{ZnO}}^\circ + n C_{p,\text{SO}_2}^\circ + 4 \times \frac{3}{2} n C_{p,\text{N}_2}^\circ \right] (T_f - T_i)$$

On en déduit :

$$T_f = 1838 \text{ K}$$

La température à laquelle la réaction a lieu est nécessairement inférieure à cette température de flamme, car le réacteur ne peut pas être parfaitement calorifugé, il y a donc nécessairement des fuites thermiques dans l'environnement.

3) Notons n la quantité de matière de ZnS consommée pendant la durée Δt à la température $T = T_r$ constante. Un bilan enthalpique donne le transfert thermique libéré :

$$\Delta H = -Q_{lib} = n \Delta_r H^\circ$$

Procédons maintenant à un second bilan enthalpique pour les réactifs entrant dans le réacteur portés de la température T_i à la température T_r en recevant un transfert thermique Q_{reu} .

$$\Delta H = Q_{reu} = \left[n C_{p,\text{ZnS}}^\circ + \frac{3}{2} n C_{p,\text{O}_2}^\circ + 4 \times \frac{3}{2} n C_{p,\text{N}_2}^\circ \right] (T_r - T_i)$$

La réaction est auto-entretenue dès lors que :

$$Q_{lib} > Q_{reu} \Rightarrow T_r < T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_{p,\text{ZnS}}^\circ + \frac{3}{2} C_{p,\text{O}_2}^\circ + 6 C_{p,\text{N}_2}^\circ} = 1803 \text{ K}$$

Cette température est supérieure à la température à laquelle la réaction a lieu, elle est donc auto-entretenue.

Remarque : En allant au delà de l'approximation d'Ellingham, c'est-à-dire en prenant en compte les variations de l'enthalpie de réaction avec la température, on peut en fait l'établir de façon rigoureuse : une réaction est auto-entretenue dès lors qu'elle a lieu à une température inférieure à sa température de flamme.