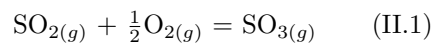


Devoir Maison 10

Jeudi 25 Novembre 2021

Étude d'une étape de la synthèse de l'acide sulfurique

L'acide sulfurique est très souvent utilisé pour décaper des métaux (parfois en combinaison avec de l'acide nitrique, du sulfate ferrique...). Il est obtenu industriellement par hydratation du trioxyde de soufre SO_3 obtenu par oxydation de SO_2 , lui-même issu du traitement du soufre. On considère la réaction, à l'équilibre thermodynamique, d'équation :



Le taux de conversion α de cette réaction est défini par :

$$\alpha = \frac{n_{\text{SO}_3}}{n_{\text{SO}_3} + n_{\text{SO}_2}}$$

Choix de la température – Approche théorique

Dans la suite de cette partie, on se place dans l'approximation d'Ellingham, c'est-à-dire que les variations de l'enthalpie standard de réaction et de l'entropie standard de réaction avec la température sont supposées négligeables.

1. Montrer que la constante d'équilibre K de la réaction vérifie la loi $\ln K = k_1 + \frac{k_2}{T}$ où T est la température du milieu exprimée en kelvin.

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ est une droite affine de T puisque $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de T .

En notant $\Delta_r G^\circ(T) = -R(k_2 + k_1 T)$, la relation $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln(K^\circ)$ donne $\ln(K^\circ) = k_1 + \frac{k_2}{T}$.

2. Préciser les valeurs numériques de k_1 et k_2 .

Loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H_{\text{SO}_{3(g)}}^\circ - \frac{1}{2}\Delta_f H_{\text{O}_{2(g)}}^\circ - \Delta_f H_{\text{SO}_{2(g)}}^\circ = -k_2 R = -99 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Par définition : $\Delta_r S^\circ = s_{\text{SO}_{3(g)}}^\circ - \frac{1}{2}s_{\text{O}_{2(g)}}^\circ - s_{\text{SO}_{2(g)}}^\circ = k_1 R = -93,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Finalement $k_1 = -11,2$ et $k_2 = 11,9 \cdot 10^3 \text{ K}$.

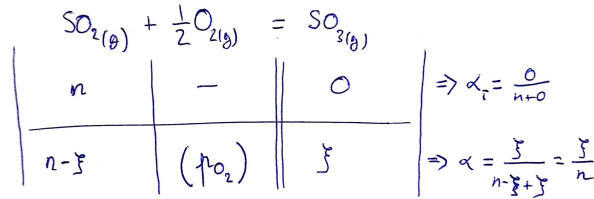
3. Avec l'expression de $\ln K$ quel choix de température faut-il faire pour favoriser la réaction.

Selon la loi de Van't Hoff, une baisse de température déplace l'équilibre dans le sens exothermique, ici le sens direct car k_2 positif ($\frac{d}{dT}(\ln K) = -\frac{k_2}{T^2} < 0$ donc $T \searrow \Rightarrow K \nearrow$).

Choix de la composition du système – Approche théorique

4. A l'aide d'un tableau d'avancement et de l'expression du quotient de réaction à l'équilibre, exprimer le taux de conversion α en fonction de la pression partielle en dioxygène du milieu P_{O_2} , de la constante d'équilibre de la réaction K et de la pression standard P° .

On fait un tableau d'avancement : initialement $SO_{2(g)}$ est présent avec n et $SO_{3(g)}$ est absent.



L'avancement $\xi = \alpha n$, donc à l'équilibre il reste $(1 - \alpha)n$ de $SO_{2(g)}$ et on a produit αn de $SO_{3(g)}$.

On en déduit la constante d'équilibre $K^\circ = Q_{r,eq} = \frac{(\alpha n RT)/(P^\circ V)}{((1 - \alpha)n RT)/(P^\circ V) \times (P_{O_2}/P^\circ)^{1/2}} = \frac{\alpha}{1-\alpha} \left(\frac{P^\circ}{P_{O_2}} \right)^{1/2}$

5. Avec l'expression obtenue faut-il ajouter ou enlever du dioxygène pour augmenter le taux de conversion ?

À partir d'une situation d'équilibre initiale, si on ajoute du dioxygène P_{O_2} augmente, mais à T fixée $K^\circ(T)$ reste constant, or $\alpha = \frac{1}{1 + \frac{1}{K^\circ} \left(\frac{P^\circ}{P_{O_2}} \right)^{1/2}}$ donc α augmente. L'ajout de dioxygène permet donc d'optimiser l'oxydation de SO_2 .

Pour déterminer s'il est préférable de travailler en présence de dioxygène pur ou d'air, on considère un système à l'équilibre auquel on ajoute une quantité dn_{N_2} de diazote, tous les autres paramètres étant inchangés. Le système se retrouve alors dans un état hors équilibre caractérisé par un quotient de réaction Q .

6. Exprimer Q en fonction de la pression totale P , de P° , des quantités de matière à l'équilibre n_{SO_2} , n_{SO_3} , $n_{tot,gaz}$ et de dn_{N_2} .

on obtient $Q = \frac{n_{SO_3}}{n_{SO_2}} \left(\frac{n_{tot}^{gaz} + dn_{N_2}}{n_{O_2}} \times \frac{P^\circ}{P} \right)^{1/2}$

7. Le quotient de réaction augmente-t-il ou diminue-t-il, si l'on ajoute du diazote ? En déduire le sens de la réaction suite à l'ajout de diazote à T et P fixés. En déduire s'il faut utiliser de l'air ou du dioxygène pur.

À T et P fixée, ceci fait croître Q . Dans la situation initiale il est égal à K° donc $Q > K^\circ$. Selon le critère d'évolution, $Q \rightarrow K^\circ$, donc Q diminue on forme des réactifs ce qui nuit à l'oxydation de SO_2 .

L'analyse précédente montre que la présence de N_2 réduit l'oxydation de SO_2 , l'utilisation de dioxygène pur est donc souhaitable thermodynamiquement.

Données numériques

Divers

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- L'air est considéré comme un mélange gazeux dont les fractions molaires sont 20% de O_2 et 80% de N_2
- Masse volumique de l'eau liquide $\rho = 1,0.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

Extrait du tableau périodique

Numéro atomique	1	6	8	16	17
Symbole	H	C	O	S	Cl
Masse molaire atomique (g.mol^{-1})	1	12	16	32	35

Grandeurs thermodynamiques à 298 K

	$S_{(\alpha)}$	$O_{2(g)}$	$N_{2(g)}$	$SO_{2(g)}$	$SO_{3(g)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	0	0	0	-297	-396
$S_m^\circ \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}$	31,8	205	192	248	257