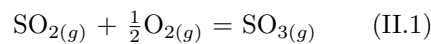


# Devoir Maison 11

Mercredi 6 Janvier 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  $\text{SO}_3$  obtenu par oxydation de  $\text{SO}_2$ , lui-même issu du traitement du soufre. On considère la réaction, à l'équilibre thermodynamique, d'équation :



Le taux de conversion  $\alpha$  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.
2. Préciser les valeurs numériques de  $k_1$  et  $k_2$ .
3. Avec l'expression de  $\ln K$  quel choix de température faut-il faire pour favoriser la réaction.

### 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  $\alpha$  en fonction de la pression partielle en dioxygène du milieu  $P_{\text{O}_2}$ , de la constante d'équilibre de la réaction  $K$  et de la pression standard  $P^\circ$ .
5. Avec l'expression obtenue faut-il ajouter ou enlever du dioxygène pour augmenter le taux de conversion ?

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  $dn_{\text{N}_2}$  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  $P^\circ$ , des quantités de matière à l'équilibre  $n_{\text{SO}_2}$ ,  $n_{\text{SO}_3}$ ,  $n_{\text{tot.gaz}}$  et de  $dn_{\text{N}_2}$ .
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.

## 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  $\text{O}_2$  et 80% de  $\text{N}_2$
- 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 ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) | 1 | 12 | 16 | 32 | 35 |

### Grandeurs thermodynamiques à 298 K

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