

DM 11

Éléments de correction

	Etude d'une étape de la synthèse de l'acide sulfurique		
	Choix de la température - Approche théorique		
1	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	Loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H_{SO_3(g)}^\circ - \frac{1}{2} \Delta_f H_{O_2(g)}^\circ - \Delta_f H_{SO_2(g)}^\circ = -k_2 R = -99 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Par définition : $\Delta_r S^\circ = s_{SO_3(g)}^\circ - \frac{1}{2} s_{O_2(g)}^\circ - s_{SO_2(g)}^\circ = k_1 R = -93,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Finalement $k_1 = -11,2$ et $k_2 = 11,9 \cdot 10^3 \text{ K}$.		
3	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.		
	Choix de la composition du système - Approche théorique		
4	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 $K^\circ = \frac{\alpha}{1-\alpha} \left(\frac{P^\circ}{P_{O_2}} \right)^{1/2}$		
5	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, donc α augmente. L'ajout de dioxygène permet donc d'optimiser l'oxydation de SO_2 .		
6	on obtient $Q = \frac{n_{SO_3}}{n_{SO_2}} \left(\frac{n_{gaz}^{tot} + dn_{N_2}}{n_{O_2}} \times \frac{P^\circ}{P} \right)^{1/2}$		
7	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.		

