

Fabrication industrielle de l'acide sulfurique

Question simple :

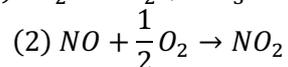
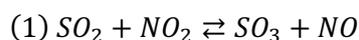
- Enthalpie standard de réaction
- Constante thermodynamique d'équilibre
- Loi de Van't Hoff dans l'approximation d'Ellingham

Question ouverte :

L'acide sulfurique est un produit industriel de première importance, qui trouve de très nombreuses applications, notamment dans les batteries au plomb pour les voitures et autres véhicules, le traitement des minerais, la fabrication des engrais, le raffinage du pétrole, le traitement des eaux usées et les synthèses chimiques. Issu de l'hydratation quantitative et rapide du trioxyde de soufre SO_3 ($SO_3 + H_2O = H_2SO_4$) lui-même résulte de l'oxydation naturelle du dioxyde de soufre SO_2 dans une chambre à plomb, étape cinétiquement limitante du processus.

Après une étude cinétique et thermodynamique de réaction de fabrication industrielle de l'acide sulfurique H_2SO_4 dans des chambres à plomb, expliquer l'influence de différents facteurs sur la formation de l'acide sulfurique H_2SO_4 . Proposer ensuite une méthode de dosage du dioxyde de soufre SO_2 .

Document 1 : mécanisme réaction de formation de SO_3



Document 2 : données thermodynamiques à 25°C

$\Delta_f H^\circ$ enthalpie standard de formation

S_m° entropie molaire standard

	SO_3	SO_2	O_2
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-396	-207	
S_m° en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	257	248	205

Potentiels standard à pH = 0 :

$$E^\circ(MnO_4^-(aq)/Mn^{2+}(aq)) = 1,51 V$$

$$E^\circ(SO_4^{2-}(aq)/SO_2(aq)) = 0,17 V$$

Document 3 :

L'acide sulfureux H_2SO_3 est la forme hydratée du dioxyde de soufre qui peut être considérée comme l'espèce $SO_2 + H_2O$. Les pKa associés à 298 K sont :

$$pK_{A1}(SO_2(aq)/HSO_3^-(aq)) = 1,8 \quad pK_{A2}(HSO_3^-(aq)/SO_3^{2-}(aq)) = 7,2$$

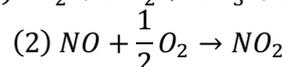
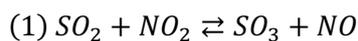
Document 4 : solutions et matériel utilisés pour le dosage

- Solution de SO_2 (dioxyde de soufre) à doser provenant d'un effluent.
- Solution de permanganate de potassium $KMnO_4$ de concentration connue $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Burette

- Béchiers
- Pipettes jaugées
- Potentiomètre
- Diverses électrodes de référence, électrode de platine, électrode fer, électrode d'argent ...

Correction

Étude cinétique



NO₂ semble jouer le rôle de catalyseur.

NO est IR

Bilan global : (1) + (2) $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} v_{\text{disp}, \text{O}_2} = v_2 = k_2 [\text{O}_2]^{1/2} [\text{NO}]$$

Hypothèse de pré-équilibre rapide : $k_1 [\text{SO}_2] [\text{NO}_2] = k_{-1} [\text{SO}_3] [\text{NO}]$

$$\text{Ainsi : } v = \frac{k_1 k_2 [\text{O}_2]^{1/2} [\text{SO}_2] [\text{NO}_2]}{k_{-1} [\text{SO}_3]}$$

Hypothèse AEQS : $v_{\text{app}, \text{NO}} = 0 = v_1 - v_{-1} - v_2$

$$k_1 [\text{SO}_2] [\text{NO}_2] = k_{-1} [\text{SO}_3] [\text{NO}] + k_2 [\text{O}_2]^{1/2} [\text{NO}]$$

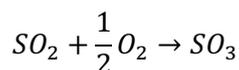
$$[\text{NO}] = \frac{k_1 [\text{SO}_2] [\text{NO}_2]}{k_{-1} [\text{SO}_3] + k_2 [\text{O}_2]^{1/2}}$$

$$\text{Ainsi : } v = \frac{k_1 k_2 [\text{SO}_2] [\text{NO}_2] [\text{O}_2]^{1/2}}{k_{-1} [\text{SO}_3] + k_2 [\text{O}_2]^{1/2}}$$

Dans tous les cas, une concentration élevée en SO₂ et NO₂ et faible en SO₃ améliore la cinétique : il faut soutirer SO₃ du milieu réactionnel.

On suppose qu'il faut travailler à chaud car la température est un facteur cinétique mais il faudrait des informations sur l'énergie d'activation.

Étude thermodynamique



Détermination de qq paramètres :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{SO}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2) - \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ(\text{O}_2) = -198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ exothermique}$$

$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{SO}_3) - S_m^\circ(\text{SO}_2) - \frac{1}{2} S_m^\circ(\text{O}_2) = -93,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ création d'ordre}$$

$$\Delta_r G^\circ(298) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -198 \times 10^3 + 93,5 \times 298 = -170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\circ(298) = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(298)}{RT}} \gg 10^4 \text{ donc thermodynamiquement favorisée à 298 K}$$

Variance : $v = X - Y = 2(T, P) + 3(x_{SO_2}, x_{SO_3}, x_{O_2}) - 1(K^\circ) - 1(\sum_{i, gaz} x_i = 1) = 3$
 3 paramètres intensifs à optimiser (mais est-ce bien nécessaire vu la valeur de K° ?)

Influence de T :

L'EI est un état d'équilibre donc $K^\circ = Q_r$. Si T augmente, alors K° diminue d'après la loi de Van't Hoff : $K^\circ < Q_r$ ce qui défavorise l'équilibre étudié : Il faut travailler à basse température, donc il faut trouver un compromis cinétique / thermodynamique.

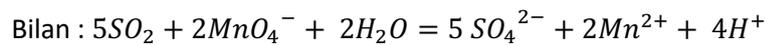
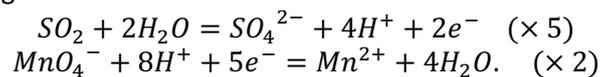
Influence de P :

L'EI est un état d'équilibre donc $K^\circ = Q_r$. Si P augmente, alors $Q_r = \frac{n_{SO_3} p^{0.5} n_{tot}^{1/2}}{n_{SO_2} n_{O_2}^{1/2} P^{1/2}}$ diminue : $K^\circ > Q_r$ ce qui favorise l'équilibre étudié : Il faut travailler à haute pression, ce qui est cohérent avec l'analyse cinétique.

De la même façon, on pourrait montrer qu'il faudrait travailler avec un excès de SO_2 et soutirer SO_3 , ce qui est en accord avec l'étude cinétique.

Dosage de SO_2

Équation support du titrage



$K^\circ = e^{223}$ donc quantitative.

L'équivalence est détectée lorsque la coloration violette est persistante (excès de MnO_4^-). On peut aussi suivre par potentiométrie (courbe $E = f(V)$ croissante car ajout d'un oxydant). Les électrodes nécessaires sont une électrode de travail en platine et une électrode de référence de potentiel fixe et connu.

A l'équivalence : $\frac{n_{H_2SO_3}}{5} = \frac{n_{MnO_4^-}}{2}$

Pour un volume équivalent de 15 mL, $n_{H_2SO_3} = \frac{5}{2} C_{MnO_4^-} V_e = 3,8 \times 10^{-4} mol$

Il faut donc doser une prise d'essai qui contient $3,8 \times 10^{-4} mol$ de SO_2 et prévoir des dilutions si nécessaires (de la prise d'essai ou du titrant en fonction).