DS PHYSIQUE 4 MP_2 4h

Les calculatrices sont **autorisées**.

Problème 1 : Réaction d'oxydoréduction du dioxyde de soufre

- Constante des gaz parfaits : R = 8,3145 J .mol^{-1}.K^{-1}
- Tous les composés sont des gaz parfaits dont la capacité thermique est indépendante de la température.

Propriétés thermodynamiques des composés dans l'état gaz parfait à 25 °C et 1 bar :

Composé	$\Delta_f H^0$ (J .mol^{-1})	S^0 (J.K^{-1} .mol^{-1})	Cp (J.K^{-1} .mol^{-1})
SO_2	- 296 800	248,0	47,8
O_2	0	205,0	31,6
SO_3	- 395 700	256,4	65,3
N_2	0	191,5	29,8

En phase gazeuse l'oxydation du dioxyde de soufre conduit à la formation de trioxyde de soufre selon la réaction équilibrée ci-dessous :

$$2SO_2+O_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2SO_3 \text{ [1]}$$

1. Calculer à T_0 = 298 K, l'enthalpie standard de la réaction [1] notée $\Delta_r H^0(T_0)$; son entropie standard notée $\Delta rS^0(T0)$; son enthalpie libre standard notée $\Delta_r G^0 T_0)$ ainsi que sa constante d'équilibre $K^0(T_0)$.
2. Un système constitué de dioxyde de soufre, de dioxygène et de trioxyde de soufre, est à l'équilibre. Quand on élève la température, à pression constante, la réaction [1] évolue-t-elle dans le sens 1 (direct) ou dans le sens 2 (inverse) ? Justifier soigneusement votre réponse.
3. De la même manière, expliquer l'effet d'une augmentation de pression à température constante.

4. Un mélange est initialement constitué par 100 moles de dioxyde de soufre et par 50 moles de dioxygène. La réaction [1] conduit, sous la pression P_1 et à la température T_1 = 750 K, à un état d'équilibre caractérisé par un avancement ξ_1 = 48 moles.

- Calculer la quantité de matière de chaque composé à l'équilibre.
- Exprimer les pressions partielles Pso_3 ; Pso_2 et Po_2 en fonction de la pression totale P_1.
- Calculer, à partir de la constante d'équilibre $K^0(T_1)$ la valeur numérique de la pression P_1.

Un mélange gazeux sortant d'un four a la composition molaire suivante : 8% de dioxyde de soufre, 12% de dioxygène et 80% de diazote. Ce mélange gazeux est introduit en continu dans un convertisseur fonctionnant en régime stationnaire et à pression constante au sein duquel l'oxydation de SO_2 en SO_3 est réalisée selon la réaction [1]. Le diazote se comporte comme un gaz inerte. Pour traiter ce problème, on considérera 100 moles de mélange gazeux à l'entrée du convertisseur à la température T_1 = 750 K.

Le convertisseur fonctionnant de façon isotherme à la température T_I = 750 K, on observe que 98% du SO_2 est oxydé en SO_3.

5. Déduire du taux de conversion du SO_2, la quantité de matière de chaque constituant à la sortie du convertisseur.
6. Quelle est la valeur de l'avancement ξ_2 de la réaction [1] ?
7. Exprimer, en fonction de la pression P_2 régnant dans le convertisseur, les diverses pressions partielles à sa sortie : Pso_3 ; Pso_2 et Po_2 et P_{N2}.
8. En considérant que l'état d'équilibre est établi à la sortie du convertisseur, déterminer la valeur de la pression de fonctionnement P_2.
9. Calculer la chaleur échangée par le convertisseur avec l'extérieur.

On considère maintenant un convertisseur fonctionnant de façon adiabatique sous une pression constante égale à 1 bar. Le mélange gazeux étant toujours introduit à 750 K, on observe que 60% du SO_2 est oxydé en SO_3.

10. Quelle est la valeur de l'avancement ξ_3 de la réaction [1] ?
11. Déduire de la valeur de l'avancement ξ_3 et du bilan énergétique, la valeur de la température T_2 des gaz à leur sortie du convertisseur.
12. Calculer le quotient réactionnel Q de la réaction [1] à la sortie du convertisseur.
13. Calculer la constante d'équilibre $K^0(T_2)$ de la réaction [1] à la température T_2. On se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.
14. Comparer les valeurs de Q et de $K^0(T_2)$ et conclure.