

DS4 - Correction

Problème 1

1. $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = -2 \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{SO}_3)$ A.N : $\Delta_r H^\circ = -197,8 \text{ kJ/mol}$

$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ = -2 S^\circ(\text{SO}_2) - S^\circ(\text{O}_2) + 2 S^\circ(\text{SO}_3)$ A.N : $\Delta_r S^\circ = -188 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ A.N : $\Delta_r G^\circ = -141,7 \text{ kJ/mol}$

$K^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$ A.N : $K^\circ = 6,6 \cdot 10^{24}$

2. $\Delta_r H^\circ < 0$, donc réaction exothermique. donc $T \uparrow \Rightarrow$ évolution sens $\leftarrow$

justification : $\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$ donc si $T \uparrow$ alors $K^\circ \downarrow$

et suite à cette perturbation, Q doit redevenir égal à K° , donc Q va diminuer du fait de l'évolution, donc sens $\leftarrow$

3. $\Delta \nu_{\text{gaz}} = -1 < 0$ donc $P \uparrow \Rightarrow$ évolution sens $\rightarrow$

justification : $Q = \prod_i a_i^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{n_i P}{n_{\text{tot}} P^\circ} \right)^{\nu_i} = \prod_i n_i^{\nu_i} \left(\frac{P}{n_{\text{tot}} P^\circ} \right)^{\Delta \nu_{\text{gaz}}}$ avec $\Delta \nu_{\text{gaz}} = \sum_i \nu_i$

donc si $P \uparrow$, alors Q $\downarrow$ suite à la perturbation.

ensuite, Q doit redevenir égal à K° (qui ne change pas) et donc augmenter au cours de l'évolution, donc sens $\rightarrow$

4.	SO ₂	O ₂	SO ₃	tot	$P_{\text{SO}_2} = \frac{4}{102} P_1$
init.	100	50	-	150	$P_{\text{O}_2} = \frac{2}{102} P_1$
courant	100 - 2x	50 - x	2x	150 - x	$P_{\text{SO}_3} = \frac{36}{102} P_1$
final	4	2	36	102	

on calcule $K^\circ(T_A)$ via $\Delta_r G^\circ(T_A) = \Delta_r H^\circ - T_A \Delta_r S^\circ$ (on se place dans l'approximation d'Ellingham)

A.N : $\Delta_r G^\circ(T_A) = -56,8 \text{ kJ/mol}$ et $K^\circ(T_A) = 1,02 \cdot 10^4$

Ensuite, à l'équilibre $Q = K^\circ$ et donc

$K^\circ(T_A) = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} = \frac{(36/102)^2}{(4/102)^2 (2/102)} \cdot \frac{P_1}{P_1} = 1,02 \cdot 10^4$ ben

où si P_1 . A.N : $P_1 = 2,9 \text{ bar}$

5. Sur 100 mol à l'entrée :

$$\begin{cases} 8 \text{ mol SO}_2 \\ 12 \text{ mol O}_2 \\ 80 \text{ mol N}_2 \end{cases}$$

98% du SO₂ est oxydé, donc 7,84 mol sont oxydés (0,16 mol ne le sont pas)
 cela consomme 3,92 mol de O₂, il en reste donc 8,08 mol
 et cela forme 7,84 mol de SO₃
 rien ne se passe pour le N₂.

Donc en sortie :

$$\begin{cases} 0,16 \text{ mol SO}_2 \\ 8,08 \text{ mol O}_2 \\ 7,84 \text{ mol SO}_3 \\ 80 \text{ mol N}_2 \end{cases}$$

6. $\xi_2 = 3,92$ (égal à la quantité de O₂ consommée)

7. La quantité totale de gaz est de $n_{\text{tot}} = 96,08 \text{ mol}$
 Pour les 4 espèces, $P_i = \frac{n_i P_2}{n_{\text{tot}}}$ donc $P_{\text{SO}_2} = \frac{0,16}{96,08} P_2$; $P_{\text{O}_2} = \frac{8,08}{96,08} P_2$; $P_{\text{SO}_3} = \frac{7,84}{96,08} P_2$
 et $P_{\text{N}_2} = \frac{80}{96,08} P_2$

8. Même raisonnement qu'à la question 4, avec la même constante d'équilibre (même température).

A.N : $P_2 = 2,8 \text{ bar}$

9. Les choses se passent à pression constante, donc $\Delta H = Q$

Or, $\Delta H = \Delta H^\circ - \xi$ avec $\xi = 3,92 \text{ mol}$ et $\Delta H^\circ = -197,8 \text{ kJ/mol}$

On en déduit $Q = -775 \text{ kJ}$

Signe - car l'énergie est donnée à l'extérieur pour 100 mol de mélange qui traversent le convertisseur

10. Même principe que 5 et 6. $\xi_3 = 2,4 \text{ mol}$

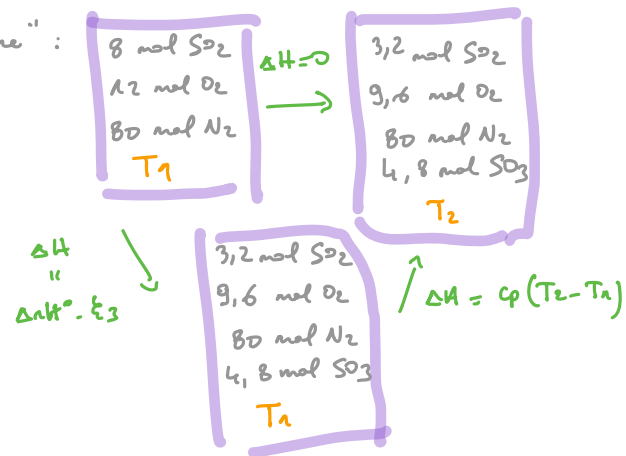
11. C'est un calcul classique de "température de flamme" :

on obtient $\Delta H^\circ \cdot \xi_3 + C_p(T_2 - T_1) = 0$

donc $T_2 = T_1 - \frac{\Delta H^\circ \xi_3}{C_p}$

avec $C_p = 3,2 C_{p\text{SO}_2} + 9,6 C_{p\text{O}_2} + 80 C_{p\text{N}_2} + 4,8 C_{p\text{SO}_3}$

A.N : $T_2 = 900 \text{ K}$



12. $Q = \frac{P_{\text{SO}_2}^2}{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}} = \frac{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{tot}}}{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{O}_2}} \cdot \frac{P^\circ = 1 \text{ bar}}{P = 1 \text{ bar}}$

A.N : $Q = 22,9$

13. $k^\circ = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$ avec $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$

AN : $k^\circ(T_2) = 53$

14. On peut donc que à la sortie du convertisseur l'équilibre n'est pas atteint, le fractionnement est probablement qu'il y a un certain flux de mélange gazeux et la réaction n'a pas le temps de se faire complètement entre l'entrée et la sortie du convertisseur -