

## Exercice 1 – Synthèse du trioxyde de soufre (E3A)

1. a) On détermine d'après les tables :

$$\Delta_r H_{3(298)}^0 = -197,6 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (réaction exothermique) ;}$$

$$\Delta_r S_{3(298)}^0 = -187,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

Dans l'approximation d'Ellingham, on suppose ces grandeurs de réaction standard indépendantes de la température :

$$\Delta_r H_{3(T)}^0 = \Delta_r H_{3(298)}^0 \text{ et } \Delta_r S_{3(T)}^0 = \Delta_r S_{3(298)}^0.$$

On déduit l'enthalpie libre standard de la réaction (3) en  $\text{kJ.mol}^{-1}$  ;

$$\Delta_r G_{3(T)}^0 = \Delta_r H_{3(T)}^0 - T \Delta_r S_{3(T)}^0 = -197,6 + 187,8 \cdot 10^{-3} T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}.$$

$\Delta_r G_{3(T)}^0$  est une fonction affine de la température.

Le domaine de l'équilibre correspond à un intervalle de quelques centaines de degré autour de la température d'inversion :

$$\Delta_r G_{3(T)}^0 = 0 \Rightarrow T_i \text{ de l'ordre de } 1050 \text{ K.}$$

À basse température, la réaction (3) sera donc totale.

Mais pour raison cinétique, il faut travailler entre 600 et 800 K (compromis thermocinétique).

b) D'après la loi d'action de masse :  $K_{(T)}^0 = \exp\left[-\frac{\Delta_r G_{3(T)}^0}{RT}\right]$

$$K_{3(693)}^0 = 1,22 \cdot 10^5 \text{ (Réaction totale dans sens } \underline{1}\text{)}.$$

REMARQUE – Le calcul complet (en tenant compte des variations de  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$  avec  $T$ ) donne  $K^0 = 2,11 \cdot 10^5$ , soit le même ordre de grandeur).

c) Variance :  $N = 3$  constituants dans  $\varphi = 1$  phase et  $k = 1$  constante d'équilibre.

$$v = X - Y = (2 + 3) - (1 + 1) = 3.$$

Le système est *trivariant* dans le cas général (choix de  $T$ ,  $P$  et un paramètre de composition).

- d) L'augmentation de  $T$  déplace l'équilibre dans le sens endothermique, c'est-à-dire le sens  $\underline{2}$ .
- L'augmentation de  $P$  déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution de la quantité gazeuse, c'est-à-dire le sens  $\underline{1}$ .
- Analysons l'influence de  $P_{\text{O}_2}$ , à  $T$ ,  $P$ ,  $n_{\text{SO}_3}$ ,  $n_{\text{SO}_2}$  fixés.

$$\text{Comme } Q_r = \frac{P_{\text{SO}_3}^2 P^0}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}} = \left(\frac{n_{\text{SO}_3}}{n_{\text{SO}_2}}\right)^2 \frac{P^0}{P_{\text{O}_2}}, \text{ on voit que } Q_r \text{ diminue si } P_{\text{O}_2} \text{ augmente.}$$

Une augmentation de  $P_{\text{O}_2}$  provoque un déplacement dans le sens  $\underline{1}$  (consommation de  $\text{O}_2$ ).

e) On étudie l'évolution :

	2 SO <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>	→	2 SO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	Total gaz
E.I.	6,5		11,5		82	82	100 mol
E.F.	6,5 - 2ξ		11,5 - ξ		2ξ	82	100 - ξ

$$\text{Comme } K_3^0 = \frac{P_{\text{SO}_3}^2 P^0}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}} = \frac{4\xi^2 (100 - \xi) P^0}{(6,5 - 2\xi)^2 (11,5 - \xi) P}$$

ξ varie avec  $T$  (dans  $K_3^0$ ) et  $P$ , la composition à l'E.I. étant fixée.

f) On se place à  $T = 693 \text{ K}$ , soit réaction totale.

Le limitant est  $\text{SO}_2$ , donc  $\xi \rightarrow \frac{6,5}{2} = 3,25 \text{ mol}$ .

Posons  $\xi = 3,25 - \epsilon$ , et effectuons un calcul approché pour estimer  $\epsilon$  :

$$K_{3(693)}^0 = 2,11 \cdot 10^5 = \frac{4(3,25)^2 (96,75)}{(2\epsilon)^2 (11,5 - 3,25)} \Rightarrow \epsilon = 0,024 \text{ mol.}$$

D'où le taux de conversion de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  :

$$\alpha = \frac{2\xi}{6,5} = \frac{6,5 - 2\epsilon}{6,5} = 1 - 0,008$$

$$\alpha = 99,2\%$$

g) Le seul choix de la température permet d'avoir un très bon rendement. Il est donc inutile d'utiliser le dioxygène pur (coût) plutôt que le dioxygène de l'air.

En outre, la présence du diazote de l'air joue le rôle de *régulateur thermique* en absorbant une partie de la chaleur dégagée.

h) Si l'on estime un rendement satisfaisant du point de vue industriel à partir de 90 %, on lit sur l'abaque une température maximale de 800 K. La cinétique imposant  $T$  supérieure à 600 K, on déduit l'intervalle :

$$600 \text{ K} < T < 800 \text{ K}$$

2. a) Effectuons un bilan de matière :

	2 SO <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇌	2 SO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	Total gaz
E.I.	6,5		11,5		82	82	100
E.F.	6,5 - 2ξ <sub>1</sub>		11,5 - ξ <sub>1</sub>		2ξ <sub>1</sub>	82	100 - ξ <sub>1</sub>
	6,5(1 - α <sub>1</sub> )		11,5 - $\frac{6,5}{2}\alpha_1$		6,5α <sub>1</sub>	82	100 - $\frac{6,5}{2}\alpha_1$
Composition molaire	2,275		9,387		4,225	82	97,887

b) En supposant le réacteur adiabatique,

$$\xi_1 \Delta_r H_{3(693)}^0 + \int_{693}^{T_s} \left(\sum_i n_i C_{Pm,i}^0\right) dT = 0.$$

On calcule :  $\Delta_r H_{3(693)}^0 = -191 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

$$\sum_i n_i C_{Pm,i}^0 = (2,275 \times 51,1) + (9,387 \times 34,2) + (4,225 \times 76,6) + (82 \times 31,2) = 3,320 \text{ J.K}^{-1}.$$

$$T_s - 693 = 121,5 \text{ K} \Rightarrow T_s = 814,5 \text{ K}$$

c) Les gaz ne sont plus dans l'intervalle évalué au 1.h). Il n'y aurait plus qu'un rendement thermodynamique, lu sur l'abaque, de  $\alpha_2 = 0,88$  (soit un rendement cinétique encore inférieur...).

Il faut donc *refroidir les gaz* entre les deux étages.

d) Un taux de conversion final de 99 % correspond à une température de travail de l'ordre de 690 K. Il suffit qu'après chaque étage, un système de refroidissement ramène les gaz à leur température d'entrée.

e) L'hydratation de  $\text{SO}_3$  conduit à l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## Exercice 2 – Dismutation de l'eau oxygénée (extrait de banque PT 2018)

1. On a

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= \frac{1}{2} S_m^\circ(\text{O}_2) + S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) - S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}_2) \\ &= 30 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

- L'entropie standard est positive car la réaction se fait avec augmentation du nombre de moles de gaz.
2.  $\text{O}_2$  est le corps pur simple dans son état le plus stable thermodynamiquement à  $T$  et  $P^\circ$  : état standard de référence de l'élément  $\text{O}$ . Par convention, son enthalpie standard de formation est nulle.
3. En utilisant la loi de Hess :  $\Delta_r H^\circ = -100 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Puisque le résultat est négatif, la réaction est exothermique.
4. D'après la définition de la constante d'équilibre :

$$K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ}{RT}\right).$$

5. La constante d'équilibre étant très grande devant 1, la réaction est thermodynamiquement très favorisée dans le sens direct et l'eau oxygénée n'est pas stable.
6. D'après la loi de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}.$$

Comme  $\Delta_r H^\circ$  est négatif, la constante d'équilibre diminue avec une augmentation de la température. Une augmentation isobare de la température déplace l'équilibre dans le sens indirect.

7. Supposons un équilibre à  $T$  et  $P_T$ , on a alors :

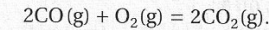
$$Q_r = \frac{n_{\text{O}_2} P_{\text{tot}} C^\circ}{n_T P^\circ [\text{H}_2\text{O}_2]} = K^\circ.$$

Si on augmente  $P_T$  à  $P_T' > P_T$  on obtient un nouvel état initial tel que  $Q_r' > K^\circ$  : déplacement dans le sens indirect.

8. Thermodynamiquement pour stabiliser la solution, il faut donc augmenter la pression et la température.

## Exercice 3 – Oxydation du monoxyde carbone (extrait Centrale MP 2021)

1. L'équation s'écrit :



2. Avec les lois classiques, on calcule l'enthalpie de réaction standard ( $\Delta_r H^\circ = -565,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), puis l'entropie de réaction standard ( $\Delta_r S^\circ = -172,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), et l'enthalpie libre de réaction standard. On a ainsi :

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 1,6 \cdot 10^{90}.$$

La réaction est totale!

3. Construisons le tableau d'avancement en introduisant les coefficients  $\sigma$  et  $\alpha_e$  définis dans le texte.

Équation de la réaction :		$2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})$			
État du système	instant	$n(\text{CO}(\text{g}))$	$n(\text{O}_2(\text{g}))$	$n(\text{CO}_2(\text{g}))$	$n_{\text{ig}}(\text{total gaz})$
État initial	$t = 0$	$n$	$\sigma n$	0	$(1 + \sigma)n$
État d'équilibre	$t$	$(1 - \alpha_e)n$	$(\sigma - \alpha_e/2)n$	$\alpha_e n$	$(1 + \sigma - \alpha_e/2)n$

Lorsqu'on est à l'équilibre, le quotient de réaction est égal à  $K^\circ$ . On alors :

$$K^\circ = \frac{P^\circ n_{\text{ig}} n_{\text{CO}_2}^2}{P n_{\text{O}_2} n_{\text{CO}}^2}.$$

Soit en utilisant les données à l'équilibre du tableau d'avancement :

$$K^\circ = \frac{P^\circ (1 + \sigma - \alpha_e/2) \alpha_e^2}{P (\sigma - \alpha_e/2) (1 - \alpha_e)^2}.$$

4. D'après la loi de Van't Hoff, comme la réaction est exothermique,  $K^\circ$  augmente si la température diminue (à pression constante). Il faut donc travailler à basse température. Comme c'est défavorable pour la cinétique, on emploie un catalyseur.

Le quotient de réaction est donné par  $Q_R = \frac{P^\circ n_{\text{ig}} n_{\text{CO}_2}^2}{P n_{\text{O}_2} n_{\text{CO}}^2}$ . Si, partant d'une situation d'équilibre ( $Q_R = K^\circ$ ), on fait augmenter  $P$  à température constante, alors  $Q_R$  devient plus petit que  $K^\circ$ . La réaction sera favorisée à pression élevée.

5. D'après la question 3, on a :

$$K^\circ = \frac{P^\circ}{P} F(\alpha_e).$$

Favoriser l'oxydation, à  $T$  et  $P$  fixés, revient à rendre  $\alpha_e$  maximum. Or à  $T$  et  $P$  fixés on a  $F(\alpha_e)$  constant. On constate sur le graphe que le taux de conversion est alors toujours extremum pour  $\sigma$  entre 5 et 10. Comme les courbes sont quasi confondues pour ces deux valeurs, on peut prendre  $\sigma = 5$  pour ne pas surconsommer du dioxygène.