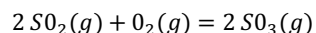


TD Thermochimie 3 – Deuxième Principe : Déplacement de l'équilibre chimique et Optimisation des procédés industriels

Exercice 1 – Synthèse du trioxyde de soufre

Le trioxyde de soufre est produit par action du dioxygène de l'air sur le dioxyde de soufre, en phase gazeuse. Pour obtenir une vitesse de réaction adaptée aux exigences industrielles, une température de 800 K est nécessaire. On ajoute alors un catalyseur V_2O_5 par procédé de contact pour travailler à plus basse température, et optimiser par la même occasion le rendement thermodynamique de la synthèse :



La production française de SO_3 est d'environ deux millions de tonnes par an, exclusivement par le procédé de contact, également appelé « procédé Bayer ». Sa production est quasi intégralement transformée en acide sulfurique.

La production américaine annuelle de ce composé (hors production pour l'acide sulfurique) est de 90 000 tonnes.

Données thermodynamiques supposées indépendantes de la température

Élément ou composé	Capacité calorifique molaire à P cte C_{Pm}^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	Enthalpie standard de formation à 298 K $\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	Entropie molaire standard à 298 K S_m^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
O _{2(g)}	34,2	0	205,0
N _{2(g)}	31,2	0	191,5
SO _{2(g)}	51,1	-296,9	248,0
SO _{3(g)}	76,6	-395,7	256,6

I. Optimisation des paramètres de réaction

- Déterminer l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^0(T)$ dans l'approximation d'Ellingham. Définir le domaine de température où la réaction peut s'opérer du point de vue thermodynamique.
- Exprimer la constante d'équilibre $K^0(T)$ en fonction de la température et la calculer pour $T = 693$ K.

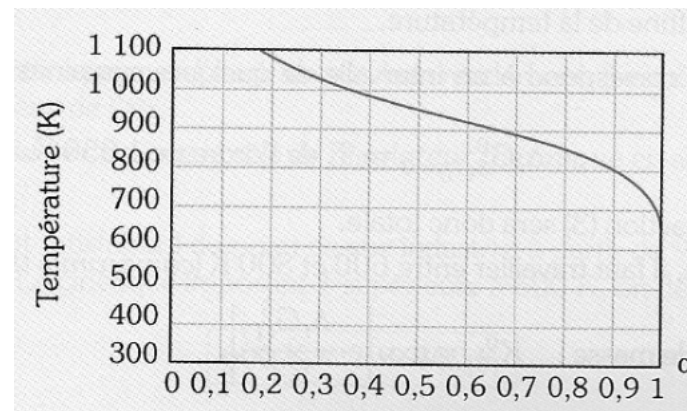
Un calcul plus complet donne $K^0(693 \text{ K}) = 2,11 \cdot 10^5$, valeur que l'on adoptera pour la suite.

- Quels sont les effets de la température T et de la pression totale P sur l'équilibre de synthèse ? Préciser l'effet d'un accroissement de la pression partielle de dioxygène.

Pour réaliser la synthèse, on récupère tout d'abord un mélange gazeux de dioxyde de soufre (SO_2 , O_2 , N_2) à la sortie d'un four de grillage dans lequel est introduit du PbS . La composition molaire de ce mélange est la suivante : 6,5 % SO_2 , 11,5 % O_2 , 82 % N_2

- Partant de 100 moles de mélange au total, déterminer l'expression permettant de calculer la quantité de SO_3 formée, en fonction de la constante d'équilibre et de la pression totale P .
- En opérant à une pression $P = 1$ bar et à $T = 693$ K, calculer le taux de conversion α de SO_2 en SO_3 . Vous effectuerez les simplifications que vous jugerez nécessaires.
- A-t-on finalement intérêt à utiliser de l'air ou du dioxygène pur pour améliorer le rendement de la conversion ?
- Quel est le rôle joué par le diazote de l'air ?

L'évolution du taux de conversion α en fonction de la température, à pression P constante est représenté sur la figure suivante :



- A partir de quelle valeur approchée de la température, le taux de conversion se met-il à chuter ? Sachant que d'un point de vue cinétique, la réaction ne démarre que vers 600 K, évaluer l'intervalle de travail possible (compromis thermocinétique).

II. Aspect industriel

Dans le contexte industriel, la conversion SO_2/SO_3 se déroule dans un réacteur d'oxydation catalytique à quatre étages. Dans chaque étage adiabatique et isobare, la température des gaz passe de T_e à l'entrée à T_s à la sortie. Considérons le premier compartiment, où l'oxydation de SO_2 est réalisée à 693 K sous 1 bar, durant un temps tel que le rendement atteint seulement $\alpha_1 = 65\%$.

1. Quelle est la composition du mélange de sortie, avec les mêmes conditions initiales qu'au I.4).
2. Déterminer l'écart $\Delta T = T_s - T_e$, puis la température de sortie en considérant que la durée de contact est suffisante pour que le rendement α_1 soit atteint.

Dans les questions suivantes, on ne demande pas de calculs mais plutôt une analyse de la procédure expérimentale.

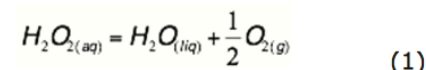
3. Les gaz, à cette température T_s , peuvent-ils être introduits dans le second étage d'oxydation catalytique ? Quel serait le taux de conversion à cette température ? Que conviendra-t-il de faire subir aux gaz entre ces deux étages ?
4. Comment imaginez-vous la suite des opérations jusqu'au quatrième étage, afin d'obtenir un taux de conversion final de 99 % ?
5. Qu'envisagez-vous comme application industrielle pour SO_3 ?

Réponses : I. 1. $\Delta_r H^0 = -197,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ exothermique, $\Delta_r S^0 = -187,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $T_i = 1050 \text{ K}$ réaction très avancée à 693 K ; 2. $K^0 = 1,22.10^5$;
4. $K^0 = \frac{4\xi^2(100-\xi)P^0}{(6,5-2\xi)^2(11,5-\xi)P}$; 5. SO_2 limitant, $\xi = 3,25 - \varepsilon \rightarrow \varepsilon = 0,024 \text{ mol}$ et $\alpha = 99,2\%$; 7. régulateur thermique ; 8. $600 \text{ K} < T < 800 \text{ K}$; II. 1. $\text{SO}_2 : 2,275 \text{ mol}$, $\text{O}_2 : 9,387 \text{ mol}$, $\text{SO}_3 : 4,225 \text{ mol}$, $\text{N}_2 = 82 \text{ mol}$, $n_{\text{tot}} = 97,887 \text{ mol}$; 2. $\xi_1 = 2,1125 \text{ mol}$; $\Delta T = 126 \text{ K}$ – remarque sans approximation d'Ellingham $\Delta_r H^0 = -191 \text{ kJ.mol}^{-1}$; 3. $\alpha = 90\%$ environ \rightarrow refroidir ; 4. 99 % $\rightarrow T \cong 690 \text{ K}$ ramener les gaz à T_e après chaque étage ; 5. acide sulfurique.

Exercice 2 – Dismutation de l'eau oxygénée

Sujet de concours PT 2018

L'eau oxygénée H_2O_2 est un agent blanchissant efficace grâce à ses propriétés oxydantes. Elle intervient dans deux couples oxydant/réducteur $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$. Dans certaines conditions, ce peroxyde d'hydrogène est capable de réagir sur lui-même selon la réaction de dismutation :



Nous allons dans la suite de cette partie, étudier cette réaction tout d'abord du point de vue thermodynamique puis cinétique.

Aspect thermodynamique :

Données à 298 K :

espèces	$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
$\Delta_f H^0 (\text{kJ.mol}^{-1})$	-190	?	-290
$S^0 (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	140	200	70

$$R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}. \ln(2) = 0,7$$

Q24. Calculer l'entropie standard de la réaction (1). Justifier son signe.

Q25. Que vaut l'enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux ? Justifier.

Q26. Calculer l'enthalpie standard de réaction de la réaction (1). Que peut-on en déduire ?

Q27. Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction à 300 K en fonction des constantes thermodynamiques calculées dans les questions précédentes.

$$\text{On obtient } K^0 = 1,0 \cdot 10^{19}$$

En déduire si l'eau oxygénée est stable du point de vue thermodynamique.

Q28. Quelle est l'influence d'une augmentation de température isobare sur l'équilibre (1) ? Une justification rigoureuse est attendue.

Q29. Quelle est l'influence d'une augmentation de pression isotherme sur l'équilibre (1) ? Une justification rigoureuse est attendue.

Q30. Donner les conditions expérimentales permettant de minimiser la décomposition de l'eau oxygénée.

Exercice 3 – Oxydation du monoxyde de carbone

Sujet de concours Centrale MP 2021

On étudie l'équilibre chimique résultant de l'oxydation du monoxyde de carbone par le dioxygène. Toutes les espèces chimiques considérées sont en phase gazeuse à la température T et à la pression totale P fixées et sont assimilées à des gaz parfaits.

Q 1. Écrire l'équation de la réaction qui modélise l'oxydation en phase gazeuse du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone en se ramenant à une mole de dioxygène.

Q 2. Calculer la valeur de la constante thermodynamique $K^o(T)$ de cet équilibre chimique dans le cas particulier où $T = 298$ K.

Q 3. L'état initial est constitué d'un mélange idéal de monoxyde de carbone et de dioxygène gazeux seulement. On définit la proportion initiale de dioxygène par le paramètre σ , égal au rapport de la quantité initiale de dioxygène sur la quantité initiale de monoxyde de carbone. On définit aussi le taux de conversion du monoxyde de carbone comme étant la quantité de monoxyde de carbone qui a réagi, rapportée à la quantité initiale de monoxyde de carbone. On le note α .

Établir la relation qui lie le taux de conversion du monoxyde de carbone à l'équilibre α_e à la constante thermodynamique d'équilibre $K^o(T)$ à la température T , à la pression totale P du mélange gazeux, à la pression standard P^o et à la proportion initiale de dioxygène σ .

Q 4. Indiquer quelles sont les conditions de température et de pression qui favorisent l'oxydation du monoxyde de carbone. Dans ces conditions, discuter de l'intérêt d'utiliser un catalyseur.

Le graphe de la figure 1 représente les variations de la fonction $F : \alpha \mapsto \frac{\alpha^2(1 + \sigma - \alpha/2)}{(1 - \alpha)^2(\sigma - \alpha/2)}$ en fonction de α pour différentes valeurs de σ , dans une échelle semilogarithmique.

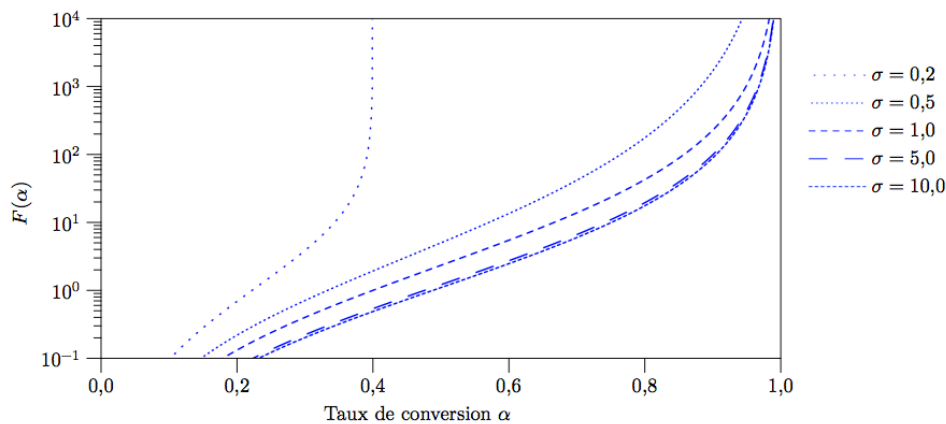


Figure 1

Q 5. Indiquer comment il convient de choisir la proportion initiale de dioxygène σ pour favoriser l'oxydation du monoxyde de carbone.

Données thermodynamiques à 298 K

	O ₂ (g)	CO(g)	CO ₂ (g)
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^o$ (kJ·mol ⁻¹)		-110,6	-393,5
Entropie molaire standard S^o (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	204,8	197,6	213,7