E3A Physique - Chimie PSI / 2005

Correction de la partie chimie

Sujet assez mal posé avec des erreurs et imprécisions dans l'énoncé. Quelques questions de la partie B2 laissent perplexe et la partie B3 semble difficile.

Deuxième partie : conversion industrielle de SO_2

B 1 / Étude de l'oxydation du dioxyde de soufre SO_2

B1*a. $SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = SO_3(g)$ [1]

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ(T) - T\Delta_r S_1^\circ(T)$$

Dans les conditions de l'approximation d'ELLINGHAM, on considère que l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction sont indépendantes de la température.

$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_f H^\circ(SO_3,g) - \Delta_f H^\circ(SO_2,g) - \frac{1}{2}\Delta_f H^\circ(O_2,g)$$

A.N.: $\Delta_r H_1^\circ = -395{,}7.10^3 - (-296{,}9.10^3) = -98{,}8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_1^\circ = S^\circ(SO_3,g) - S^\circ(SO_2,g) - \frac{1}{2}S^\circ(O_2,g)$$

A.N.: $\Delta_r S_1^\circ = 256{,}6 - 248{,}0 - \frac{205{,}5}{2} = -93{,}9 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$

Ainsi,

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = -98800 + 93{,}9T \quad (\text{J.mol}^{-1})$$

La réaction [1] peut réellement s'opérer si $\Delta_r G_1^\circ(T) \leq 0$ ce qui suppose $T \leq \frac{\Delta_r H_1^\circ}{\Delta_r S_1^\circ}$ car $\Delta_r S_1^\circ \leq 0$.

A.N.: $T \leq 1052 \text{ K}$; cette température est appelée température d'inversion.

B1*b. $\Delta_r G_1^\circ(T) = -RT\ln K^\circ(T)$ donc :

$$\ln K^\circ(T) = -\frac{\Delta_r H_1^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S_1^\circ}{R}$$

soit $\ln K^\circ(T) = -11{,}29 + \frac{11884}{T}$.

On retrouve une expression du type $\ln K^\circ(T) = \frac{a}{T} + b$ avec a = 11884 K et b = – 11,29.

A.N.: $\ln K^\circ(718 \text{ K}) = 5{,}26$ soit $K^\circ(718 \text{ K}) = 192$.

B1*c. Calculons la variance v du système à l'équilibre en utilisant la formule de GIBBS : $v = n - r + 2 - \varphi$.

- nombre de constituants physico-chimiques : $n = 3$
- équations d'équilibre linéairement indépendantes : $r = 1$

- nombre de phases : $\phi = 1$

On obtient : $v = 3$.

La donnée de trois variables intensives détermine l'état d'équilibre. On peut choisir par exemple la température, la pression totale et une pression partielle.

B1*d. D'après la loi de VAN'T HOFF, une élévation de température appliquée à un système fermé en équilibre et maintenu à pression constante entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens de la réaction endothermique.

Or la réaction dans le sens direct (formation de SO_3) est exothermique : $\Delta_r H_1^\circ < 0$. C'est donc une **diminution de température qui favorisera la synthèse de SO_3**.

B1*e. D'après la loi de LE CHÂTELIER, une élévation de pression appliquée à un système fermé en équilibre et maintenu à température constante entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens d'une diminution de la quantité de matière de gaz.

Pour la réaction [1], la variation de la quantité de matière de gaz est négative : $\sum_{i,g} \nu_i = 1 - 1 - \frac{1}{2} = -0{,}5$.
Donc, **une augmentation de la pression favorisera la synthèse de SO_3**.

B1*f. Établissons un tableau d'avancement pour la réaction [1] :

	$SO_2(g)$	+ $\frac{1}{2}O_2(g)$	= $SO_3(g)$
EI	n_0	n	
EF	$n_0(1-\alpha)$	$n - \frac{\alpha n_0}{2}$	αn_0

$$K^\circ(T) = \frac{P_{SO_3}\sqrt{P^\circ}}{P_{SO_2}\sqrt{P_{O_2}}} .$$

Or $P_{SO_3} = \frac{\alpha n_0}{N} P$ et $P_{SO_2} = \frac{n_0(1-\alpha)}{N} P$ en notant N le nombre total de moles gazeuses.

Ainsi, $K^\circ(T) = \frac{\alpha\sqrt{P^\circ}}{(1-\alpha)\sqrt{P_{O_2}}}$ et donc :

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{1}{K^\circ(T)}\sqrt{\frac{P^\circ}{P_{O_2}}}}$$

α est une fonction croissante de P_{O_2} donc un accroissement de pression partielle en dioxygène (tous les autres paramètres restant inchangés) favorise la formation de SO_3.

B1*g. On considère l'ajout d'un constituant actif O_2 à température et pression fixées. On note N le nombre total de moles gazeuses.

$$\mathsf{A}(T) = -\Delta_r G_1^\circ(T) - RT\ln Q = -\Delta_r G_1^\circ(T) - RT\ln\frac{P_{SO_3}\sqrt{P^\circ}}{P_{SO_2}\sqrt{P_{O_2}}}$$

$$\mathsf{A}(T) = -\Delta_r G_1^\circ(T) - RT\ln\frac{n_{SO_3}\sqrt{N}\sqrt{P^\circ}}{n_{SO_2}\sqrt{n_{O_2}}\sqrt{P}}$$

Á température et pression fixées, on en déduit l'expression de la différentielle de l'affinité $d\mathsf{A}(T)$:

$$d\mathcal{A}(T) = -RT\frac{dQ}{Q}$$

B1*h. Á température et pression fixées, déterminons tout d'abord l'expression de $\frac{dQ}{Q}$ lors de l'ajout d'une faible quantité de matière $dn_{O_2} = dx$ de O_2(g) : $\frac{dQ}{Q} = \frac{1}{2}\frac{dN}{N} - \frac{1}{2}\frac{dn_{O_2}}{n_{O_2}}$

Or $dN = dn_{O_2} = dx$ donc $\frac{dQ}{Q} = \frac{1}{2}\frac{dN}{N}\left(1 - \frac{1}{\tau_{O_2}}\right)$

Ainsi :

$$d\mathcal{A}(T) = -\frac{RT}{2}\frac{dN}{N}\left(1 - \frac{1}{\tau_{O_2}}\right) \quad \text{(I)}$$

ou encore en remplaçant n_{O_2} par *b* et *dN* par *dx* :

$$d\mathcal{A}(T) = -\frac{RT}{2}\frac{dx}{b}\left(\tau_{O_2} - 1\right) \quad \text{(II)}$$

B1*i. • D'après l'expression II, l'ajout de dioxygène pur favorise la synthèse de SO_3. En effet, comme $\tau_{O_2} - 1 < 0$ alors $d\mathcal{A} > 0$. D'après la condition d'évolution spontanée $d\mathcal{A} \cdot d\xi > 0$, $d\xi > 0$, l'équilibre est déplacé dans le sens direct.

• L'ajout d'air provoque l'ajout de O_2 **et** N_2. Dans ce cas, la variation du nombre total de moles gazeuses s'écrit : $dN = 5dx$ car $dN = dn_{N_2} + dn_{O_2}$ et $dn_{N_2} = 4dn_{O_2} = 4dx$.

Ainsi, $d\mathcal{A}(T) = -\frac{RT}{2}\left(\frac{5dx}{N} - \frac{dx}{b}\right) = -\frac{RT}{2}\frac{dx}{b}\left(5\tau_{O_2} - 1\right)$

Trois cas sont à envisager selon la valeur de la fraction molaire en O_2 à l'équilibre :

Si $\tau_{O_2} < \frac{1}{5}$ alors $d\mathcal{A} > 0$: l'équilibre est déplacé dans le sens direct (formation de SO_3).

Si $\tau_{O_2} > \frac{1}{5}$ alors $d\mathcal{A} < 0$: l'équilibre est déplacé dans le sens indirect.

Si $\tau_{O_2} = \frac{1}{5}$ alors $d\mathcal{A} = 0$: il n'y a aucune évolution (au premier ordre).

• L'ajout de diazote en tant que constituant pur est défavorable à la formation de SO_3 (dans ce cas $d\mathcal{A} = -\frac{RT}{2}\frac{dN}{N} < 0$). Mais le diazote pourrait jouer le rôle de tampon thermique ; sa présence limiterait l'élévation de température due à l'exothermicité de la réaction.

B 2 / Synthèse industrielle de SO_3

B2*a. Établissons un tableau d'avancement pour la réaction [1] :

	$SO_2(g)$	+	$\frac{1}{2}O_2(g)$	=	$SO_3(g)$	N_2	N
EI	7,6		11		0	81,4	100
EF	$7,6-\xi$		$11-\frac{\xi}{2}$		ξ	81,4	$100-\frac{\xi}{2}$

On détermine la relation entre la constante d'équilibre et l'avancement de réaction en appliquant la loi d'action des masses :

$$K^\circ(T)=\frac{n_{SO_3}\sqrt{N}\sqrt{P^\circ}}{n_{SO_2}\sqrt{n_{O_2}}\sqrt{P}}=\frac{\xi\sqrt{100-\frac{\xi}{2}}\sqrt{P^\circ}}{(7,6-\xi)\sqrt{11-\frac{\xi}{2}}\sqrt{P}}$$

B2*b. D'après la définition du taux de conversion α fournie à la question B1*f, nous pouvons écrire la relation suivante :

$$\alpha=\frac{\xi}{(n_{SO_2})_0}=\frac{\xi}{7,6} \quad \text{soit} \quad \xi=7,6\alpha$$

$$K^\circ(T)=\frac{\alpha\sqrt{100-\frac{7,6\alpha}{2}}\sqrt{P^\circ}}{(1-\alpha)\sqrt{11-\frac{7,6\alpha}{2}}\sqrt{P}}$$

À $T = 718$ K et à la pression atmosphérique P°, le taux de conversion α de SO_2 en SO_3 a une valeur proche de l'unité ; nous pouvons donc simplifier l'expression précédente :

$$K^\circ(718K)=\frac{\alpha\sqrt{96,2}}{(1-\alpha)\sqrt{7,2}} \quad \text{soit,}$$

$$\alpha=\frac{K^\circ(718K)\sqrt{7,2}}{K^\circ(718K)\sqrt{7,2}+\sqrt{96,2}}$$

A.N. : sachant que $K^\circ(718\,\text{K})=192$ (valeur calculée à la question B1*b), on calcule <u>α = 0,981</u> soit <u>98,1 %.</u>

B2*c. D'après l'abaque, le taux de conversion α se met à chuter à partir de 865 K (point de courbure maximale). L'intervalle de travail possible se situe donc entre 600 et 865 K.

B2*d. Raisonnons sur 100 moles de gaz initialement pour déterminer la composition finale du mélange :

$$n_{SO_3,S1}=\alpha_1\times n_{SO_2,0}=7,6\times 0,65=4,94\,\text{mol}$$

$$n_{SO_2,S1}=(1-\alpha_1)\times n_{SO_2,0}=7,6\times 0,35=2,66\,\text{mol}$$

$$n_{O_2,S1}=n_{O_2,0}-\frac{\alpha_1\times n_{SO_2,0}}{2}=11,0-\frac{7,6\times 0,65}{2}=8,53\,\text{mol}$$

$$n_{N_2,S1}=81,4\,\text{mol}$$

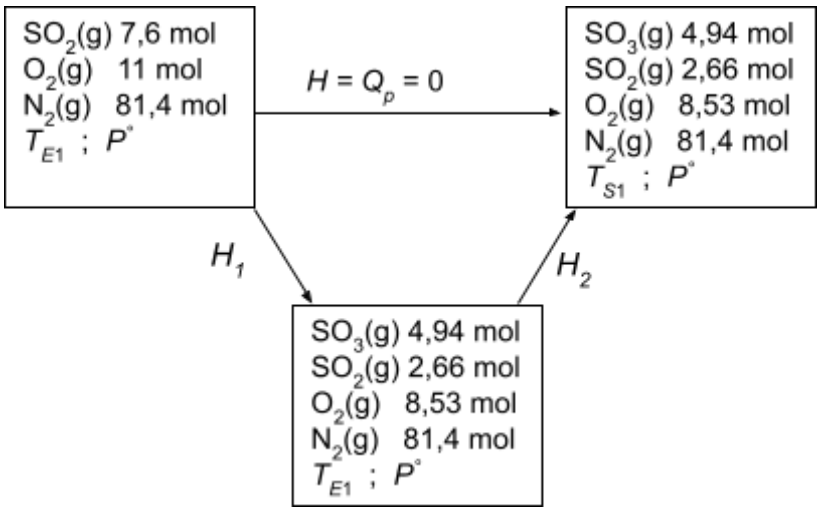
$$N_{S1}=n_{SO_3,S1}+n_{SO_2,S1}+n_{O_2,S1}+n_{N_2,S1}=97,53\,\text{mol}$$

Les proportions du mélange de sortie sont donc :

5,1 % de SO_3 ; 2,7 % de SO_2 ; 8,7 % de O_2 ; 83,5 % de N_2

B2*e. La réaction a lieu à pression constante (l'étage est isobare) donc $\Delta H = Q_P$. De plus, la réaction a lieu dans un réacteur adiabatique, donc $\Delta H = Q_P = 0$.

H étant une fonction d'état, on peut calculer sa variation sur un chemin adapté, partant du même état initial *i* et menant au même état final *f*. On choisit un chemin tel qu'il y ait d'abord réaction à température fixée et pression fixée, puis élévation de la température à pression fixée :



En considérant que les capacités thermiques sont indépendantes de *T*, on obtient :

$$0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$0 = \alpha_1 \times n_{SO_2,0} \times \Delta_r H_1^\circ + (T_{S1} - T_{E1})\left(n_{SO_3,S1} C_P(SO_3,g) + n_{SO_2,S1} C_P(SO_2,g) + n_{O_2,S1} C_P(O_2,g) + n_{N_2,S1} C_P(N_2,g)\right)$$

On en déduit :

$$T_{S1} - T_{E1} = -\frac{\alpha_1 \times n_{SO_2,0} \times \Delta_r H_1^\circ}{n_{SO_3,S1} C_P(SO_3,g) + n_{SO_2,S1} C_P(SO_2,g) + n_{O_2,S1} C_P(O_2,g) + n_{N_2,S1} C_P(N_2,g)}$$

A.N. :
$$T_{S1} - T_{E1} = -\frac{4{,}94 \times (-98800)}{4{,}94 \times 76{,}6 + 2{,}66 \times 51{,}1 + 8{,}53 \times 34{,}2 + 81{,}4 \times 31{,}2} = 146 \text{ K}$$

$$T_{S1} = T_{E1} + 146 = 864 \text{ K}$$

B2*f. Si les gaz, à la température T_{S1} = 864 K sont introduits dans le second étage, le taux de conversion (maximal) sera d'environ 90 % d'après l'abaque de la figure 5. Mais, au-delà de cette température, le taux de conversion chute sensiblement. Dans les étages suivants, la température augmentant, le rendement sera de plus en plus faible.
Il est préférable de refroidir les gaz sortant du premier étage avant de les introduire dans le 2ème. On utilise pour cela un échangeur (isobare).

B2*g. • Déterminons tout d'abord la composition du mélange à la sortie du 2ème étage ; nous supposerons que le taux de conversion α_2 se rapporte à l'oxydation du dioxyde de soufre présent à l'entrée du second étage.

$$n_{SO_3,S2} = n_{SO_3,S1} + \alpha_2 \times n_{SO_2,S1} = 4{,}94 + 0{,}80 \times 2{,}66 = 7{,}07 \text{ mol}$$

$$n_{SO_2,S2} = (1 - \alpha_2) n_{SO_2,S1} = 0{,}20 \times 2{,}66 = 0{,}53 \text{ mol}$$

$$n_{O_2,S2} = n_{O_2,S1} - \frac{\alpha_2 \times n_{SO_2,S1}}{2} = 8{,}53 - \frac{0{,}80 \times 2{,}66}{2} = 7{,}47 \text{ mol}$$

$$n_{N_2,S2} = n_{N_2,S1} = 81{,}4 \text{ mol}$$

$$N_{S2} = n_{SO_3,S2} + n_{SO_2,S2} + n_{O_2,S2} + n_{N_2,S2} = 96{,}47 \text{ mol}$$

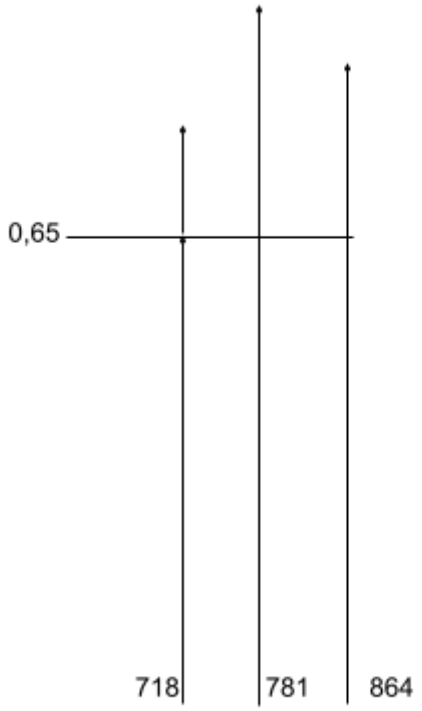
• En utilisant la méthode de calcul qu'à la question B2*e, on peut exprimer l'écart $T_{S2} - T_{E2}$:

$$T_{S2} - T_{E2} = -\frac{\alpha_2 \times n_{SO_2,S1} \times \Delta_r H_1^\circ}{n_{SO_3,S2} \times C_P(SO_3,g) + n_{SO_2,S2} \times C_P(SO_2,g) + n_{O_2,S2} \times C_P(O_2,g) + n_{N_2,S2} \times C_P(N_2,g)}$$

A.N. :
$$T_{S2} - T_{E2} = -\frac{0{,}80 \times 2{,}66 \times (-98800)}{7{,}07 \times 76{,}6 + 0{,}53 \times 51{,}1 + 7{,}47 \times 34{,}2 + 81{,}4 \times 31{,}2} = 63\,\text{K}$$

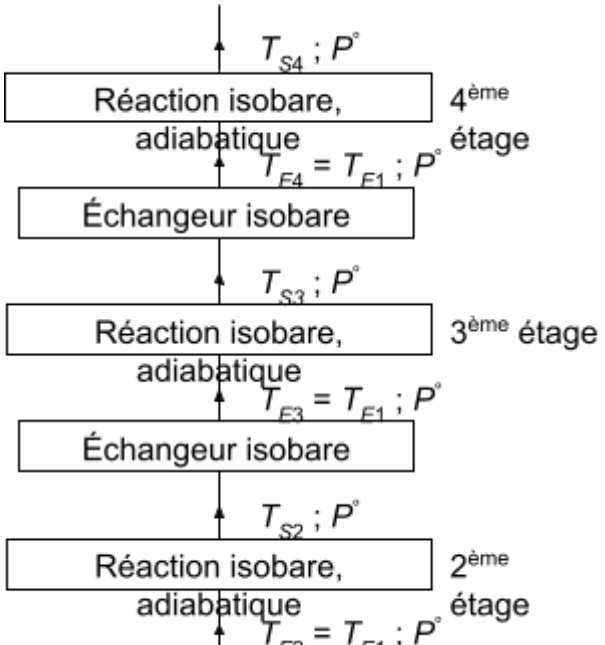
$$T_{S2} = T_{E2} + 63 = 781\,\text{K}$$

B2*h.



B2*i. Afin d'obtenir un taux de conversion final de 99,9 %, on peut imaginer que le même processus de refroidissement isobare puis réaction s'effectue jusqu'au 4ème étage.

B2*j. Schéma synoptique décrivant le parcours des gaz à travers le convertisseur :



B 3 / Contrôle de la teneur en SO_2

B3*a. La cellule est en fait une pile de concentration. La réaction électrochimique apparaissant à chaque électrode est la suivante :

$$O_2(g) + 2\,SO_3(g) + 4e^- \quad = \quad 2\,SO_4^{2-}$$

C'est la combinaison des deux équations suivantes :

Équilibre électrochimique : $O_2(g) + 4e^- \quad = \quad 2O^{2-}$

Réaction chimique : $SO_3(g) + O^{2-} \quad = \quad SO_4^{2-}$

$$E_{ref} = E^\circ\left(O_2, SO_3/SO_4^{2-}\right) + \frac{RT}{4F}\ln\frac{p_{(O_2)_{ref}}\left(p_{(SO_3)_{ref}}\right)^2}{\left(a_{SO_4^{2-}}\right)^2 \cdot \left(P^\circ\right)^3}$$

B3*b.

$$E_m = E^\circ\left(O_2, SO_3/SO_4^{2-}\right) + \frac{RT}{4F}\ln\frac{p_{(O_2)_m}\left(p_{(SO_3)_m}\right)^2}{\left(a_{SO_4^{2-}}\right)^2 \cdot \left(P^\circ\right)^3}$$

$$E = E_m - E_{ref} = \frac{RT}{4F}\ln\frac{p_{(O_2)_m}\left(p_{(SO_3)_m}\right)^2}{p_{(O_2)_{ref}}\left(p_{(SO_3)_{ref}}\right)^2}$$

B3*c. Si $p_{(O_2)_{ref}} = p_{(O_2)_m}$ et que $p_{(SO_3)_{ref}}$ est connue, on peut écrire l'expression suivante pour la f.é.m. E de la cellule :

$$E = \frac{RT}{2F}\ln p_{(SO_3)_m} - \lambda \qquad \text{avec } \lambda = \frac{RT}{2F}\ln p_{(SO_3)_{ref}} \text{ une constante connue}$$

La mesure de la f.é.m. E, à une température T fixée, permet donc de déterminer la teneur en SO_3 ; cette cellule est un capteur approprié.

B3*d. Établissons l'expression de la constante d'équilibre K° de la réaction [1].

$$SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \quad = \quad SO_3(g) \qquad [1]$$

$$K^\circ(T) = \frac{p_{(SO_3)_m}\sqrt{P^\circ}}{p_{(SO_2)_m}\sqrt{p_{(O_2)_m}}} = \frac{p_{(SO_3)_m}\sqrt{P^\circ}}{\left(p_{(SO_2)_{int}} - p_{(SO_3)_m}\right)\sqrt{p_{(O_2)_m}}}$$

Soit $p_{(SO_3)_m}\left[\sqrt{P^\circ} + K^\circ(T)\sqrt{p_{(O_2)_m}}\right] = K^\circ(T)\,p_{(SO_2)_{int}}\sqrt{p_{(O_2)_m}}$

$$p_{(SO_3)_m} = \frac{K^\circ(T)\, p_{(SO_2)_{int}} \sqrt{p_{(O_2)_m}}}{\sqrt{P^\circ} + K^\circ(T)\sqrt{p_{(O_2)_m}}}$$

Ainsi .

En remplaçant P° par 1 bar, on retrouve la relation *[r3]* :

$$p_{(SO_3)_m} = \frac{K^\circ(T)\, p_{(SO_2)_{int}} \sqrt{p_{(O_2)_m}}}{1 + K^\circ(T)\sqrt{p_{(O_2)_m}}}$$

B3*e. En remplaçant, dans l'expression de la f.é.m. E trouvée à la question B3*b., $p_{(SO_3)_m}$ par son expression *[r3]*, on obtient :

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{(O_2)_m}}{p_{(O_2)_{ref}} \left(p_{(SO_3)_{ref}}\right)^2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K^\circ(T)\, p_{(SO_2)_{int}} \sqrt{p_{(O_2)_m}}}{1 + K^\circ(T)\sqrt{p_{(O_2)_m}}}$$

B3*f. Sachant que T = 700 K, K°(700 K) = 295, $p_{(O_2)_{ref}} = p_{(O_2)_m} = 1\,\text{bar}$ et $p_{(SO_3)_{ref}} = 10^{-4}$ bar, on obtient l'expression suivante pour E :

$$E = \frac{8{,}314 \times 700}{2 \times 96500} \ln \left[\frac{1}{10^{-4}} \times \frac{295 \times p_{(SO_2)_{int}}}{1 + 295} \right]$$

Soit

$$E = 3{,}0.10^{-2} \ln p_{(SO_2)_{int}} + 0{,}276 \quad \text{(volt)}$$

B3*g. Le tracé de E en fonction de $\ln p_{(SO_2)_{int}}$ est une droite ce qui est en accord avec l'expression trouvée à la question B3*f.

B3*h. La tension E peut être mesurée avec un voltmètre à haute impédance.

L'utilisation de la loi de NERNST est adaptée pour vérifier le bon fonctionnement du capteur. En effet, les valeurs expérimentales concordent avec l'équation de la droite $E = f\left(\ln p_{(SO_2)_{int}}\right)$ trouvée en utilisant la loi de NERNST. Par exemple, pour $\ln p_{(SO_2)_{int}} = -9{,}2$, $E_{th} = E_{exp} = 0$. De plus, la valeur du coefficient directeur du tracé expérimental est $2{,}94.10^{-2}$ V, valeur très proche de celle calculée à partir de la loi de NERNST.

B3*i. • L'étendue de mesure du capteur est $-13{,}8 \le \ln p_{(SO_2)_{int}} \le -4{,}6$ soit :

$$1{,}0.10^{-6}\ \text{bar} \le p_{(SO_2)_{int}} \le 1{,}0.10^{-2}\ \text{bar}$$

$$1\ \text{ppm} \le p_{(SO_2)_{int}} \le 10000\ \text{ppm}$$

• La pression maximale de SO_2 acceptée dans le convertisseur est :

$$p_{(SO_2)_{max}} = 350\ \text{ppm} = 350.10^{-6}\ \text{bar} = 3{,}50.10^{-4}\ \text{bar}$$

.

Cela correspond à une tension seuil :

$$E_S = 3{,}0.10^{-2} \ln p_{(SO_2)_{max}} + 0{,}276 = 37{,}3\ \text{mV}$$

Il ne faudra donc pas dépasser la valeur $E_S = 37{,}3\ \text{mV}$ pour éviter le rejet au niveau du convertisseur.