

TD de chimie : Synthèse du trioxyde soufre (Extrait de ESIM 2003)

Nous allons nous intéresser essentiellement au passage du dioxyde de soufre au trioxyde de soufre, ce passage se faisant au *contact* d'un catalyseur spécifique, le pentoxyde de vanadium V_2O_5 (qui est difficilement empoisonnable.)

Données thermochimiques : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Grandeurs standard de formation à $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$:

	$\text{SO}_2 \text{ (g)}$	$\text{O}_2 \text{ (g)}$	$\text{SO}_3 \text{ (g)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	- 297	0	- 396
$S^\circ \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	248	205	257

2.1 Etude des grandeurs standard de réaction

Soit l'équilibre homogène gazeux : $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{SO}_3$

- Calculer son enthalpie standard et son entropie standard de réaction à 298 K.
- Rappeler ce qu'est l'approximation d'Ellingham.
- Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, en déduire l'enthalpie libre standard de la réaction pour toute température T.
- Calculer la température d'inversion de l'équilibre.
- Préciser l'expression numérique de $\ln K^\circ_{(T)}$ pour toute température, $K^\circ_{(T)}$ représentant la constante d'équilibre à la température T.

2.2 Choix des paramètres

Les industriels travaillent vers 430°C , sous $P = 1 \text{ bar}$, avec un léger excès de dioxygène provenant de l'air par rapport à la quantité stœchiométrique 2SO_2 pour 1O_2 .

Nous allons interpréter ces choix.

2.2.1 Préciser la variance du système dans les deux cas suivants :

- l'équilibre est réalisé en partant de dioxygène pur et de dioxyde de soufre ;
- le dioxygène pur est remplacé par l'air (modèle chimique : 20 % O_2 et 80 % N_2).
- En déduire les paramètres à choisir pour définir l'équilibre.

2.2.2 Choix de la composition

- Partons de λ mol de O_2 pur et de $1-\lambda$ mol de SO_2 . Dresser un bilan d'avancement de réaction et donner la relation liant à l'équilibre le paramètre de composition λ , l'avancement ξ , la constante d'équilibre $K^\circ_{(T)}$ et la pression totale P.
- A T et P fixées, pour quelle valeur de λ a-t-on un avancement ξ maximal ?
- Si nous supposons que nous partons désormais des proportions stœchiométriques, 2 moles de SO_2 pour 1 mole de O_2 pur, et que l'équilibre est atteint. Quelle est l'influence d'un ajout de diazote à T et P fixées sur l'état d'équilibre ?
- Conclure à ce niveau sur la meilleure composition théorique du mélange initial ? Comment comprendre alors les choix industriels ?

2.2.3 Choix de la température

- Dans quelle zone de température faut-il travailler du point de vue thermodynamique ? On utilisera le 2.1.
- Même question du point de vue cinétique ?
- Comment peut-on interpréter le choix industriel ?

2.2.4 Choix de la pression

- Préciser, en justifiant quantitativement votre réponse, l'influence de la pression sur l'équilibre étudié.
- Comment interpréter alors le choix de la pression atmosphérique par les industriels ?