

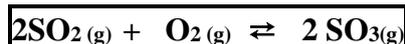
Tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température pour un système siège d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction .

### Le procédé de contact

L'acide sulfurique est le produit chimique fabriqué en plus grande quantité au monde (200 millions de tonnes par an). L'acide sulfurique concentré (93-98 %) est utilisé dans la le traitement des minerais , le décapage des surfaces métalliques , la fabrication d'engrais , de colorants.

Le produit de départ pour la fabrication de l'acide sulfurique est le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) gazeux, propre et sec. Celui-ci peut être obtenu en brûlant du soufre liquide, à partir des gaz métallurgiques ou par la décomposition de l'acide sulfurique épuisé . Le dioxyde de soufre SO<sub>2</sub> est oxydé en trioxyde de soufre SO<sub>3</sub> à haute température (environ 450°C) en présence d'un catalyseur ( V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> , découvert en 1891 par la société BASF) . SO<sub>3</sub> est alors dissous dans l'acide sulfurique concentré pour former de l'acide sulfurique fumant (oléum). Celui-ci peut alors réagir en toute sécurité avec de l'eau pour produire de l'acide sulfurique concentré.

L'objet de ce devoir est l'étude thermodynamique du procédé de contact qui permet la transformation de SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub> en phase gazeuse homogène selon la réaction d'équation bilan :



On introduit le taux de conversion du dioxyde de soufre  $\alpha$  défini par  $\alpha = \frac{n_{\text{SO}_3}}{n_{\text{SO}_2,0}}$  .

On notera  $\alpha_{\text{eq}}$  le taux de conversion du dioxyde de soufre à l'équilibre .

On se propose dans la suite d'analyser l'influence de la température , de la pression et de la composition initiale du mélange réactionnel sur le taux de conversion à l'équilibre .

Le mélange initial est constitué d'air et de dioxyde de soufre , on pose  $r = \frac{n_{\text{SO}_2,0}}{n_{\text{O}_2,0}}$

Données :

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Données thermodynamiques : (à 298 K)

	O <sub>2(g)</sub>	N <sub>2(g)</sub>	SO <sub>2(g)</sub>	SO <sub>3(g)</sub>
$\Delta_f H^\circ$ ( kJmol <sup>-1</sup> )	0	0	- 296,9	- 395,7
$S_m^\circ$ ( JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	205,0	191,5	248,0	256,6
$C_P^\circ$ ( JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	34,2	31,2	51,1	76,6

**Q1.** A quelle condition le taux de conversion du dioxyde de soufre s'identifie-t-il au taux d'avancement de la réaction ?

**Q2.** Etablir l'expression de la constante d'équilibre  $K^\circ$  en fonction de la température dans le cadre de l'approximation d'Ellingham .

**Q3.** Une unité industrielle fonctionne à  $T = 718\text{K}$  et sous pression atmosphérique ; commenter en justifiant ces valeurs de température et de pression .

La température et la pression peuvent -elles être fixées arbitrairement pour observer l'état d'équilibre du système ?

**Q4.** Analyser l'influence à température et pression constantes de l'introduction d'un gaz inerte tel que  $N_2$  ; un raisonnement basé sur l'enthalpie libre standard de réaction est attendu. Conclure sur l'utilisation d'air au lieu de dioxygène pur .

**Q5.** Le mélange initialement introduit dans une unité industrielle a la composition indiquée dans le tableau suivant :

$O_{2(g)}$	$N_{2(g)}$	$SO_{2(g)}$
15,8 %	63,2%	21,0 %

**5a.** Présenter la démarche permettant de tracer à l'aide du langage Python, les variations du taux de conversion à l'équilibre  $\alpha_{eq}$  en fonction de la température , la pression étant fixée à 1 bar .

*On introduira le quotient réactionnel  $Q(\alpha, r)$  et la constante d'équilibre  $K(T)$  .*

*Intervalle de température à considérer : [500K , 1000K ]*

**5b .** Plus rigoureusement , dans les domaines de température utilisés , la légitimité de l'approximation d'Ellingham peut se poser .

On rappelle que les variations de l'enthalpie standard de réaction et de l'entropie standard de réaction sont données par les relations :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ(T)}{dT} = \sum \bar{v}_i C_{Pi}^\circ \quad \text{et} \quad \frac{d\Delta_r S^\circ(T)}{dT} = \sum \frac{\bar{v}_i C_{Pi}^\circ}{T}$$

Quelle est la fonction à modifier dans la démarche précédente pour ne pas prendre en compte l'hypothèse d'Ellingham ? Donner sa nouvelle expression .

**5c.** Compléter le script Python de façon à tracer les variations de  $\alpha_{eq}$  en fonction de T avec ou sans l'approximation d'Ellingham , la pression restant fixée à 1 bar .

**5d.** Commenter le graphe obtenu et l'utiliser pour estimer la valeur de la température à partir de laquelle le taux de conversion  $\alpha_{eq}$  se met à chuter . Sachant que d'un point de vue cinétique, la réaction ne démarre que vers 600 K, évaluer l'intervalle de travail possible.

**Q6.** Adapter la question précédente pour analyser l'influence de la pression ; indiquer en particulier quelle est la fonction à modifier et donner sa nouvelle expression . Le mélange initialement introduit reste celui décrit à la question Q5.

Tracer les variations de  $\alpha_{eq}$  en fonction de T pour  $P = 1 \text{ bar}$  ,  $P = 5 \text{ bar}$  ,  $P = 10 \text{ bar}$  ; commenter .

**Q7.** Pour analyser l'influence de la composition du mélange initial ( air +  $SO_2$ ) , on considère différentes valeurs de r :  $r = 1.33$   $r = 1$   $r = 2$  .

Tracer les variations de  $\alpha_{eq}$  en fonction de T pour les 3 valeurs de r ; commenter .

