

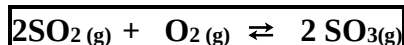
Tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température pour un système siège d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction .

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 (SO₂) 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 SO₂ est oxydé en trioxyde de soufre SO₃ à haute température (environ 450°C) en présence d'un catalyseur (V₂O₅ , découvert en 1891 par la société BASF) . SO₃ 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 SO₂ en SO₃ en phase gazeuse homogène selon la réaction d'équation bilan :



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

On notera α_{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 : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

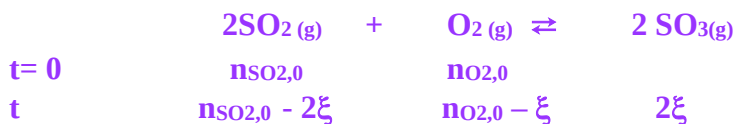
Données thermodynamiques : (à 298 K)

	O _{2(g)}	N _{2(g)}	SO _{2(g)}	SO _{3(g)}
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$	0	0	- 296,9	- 395,7
$S_m^\circ \text{ (JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}$	205,0	191,5	248,0	256,6
$C_p^\circ \text{ (JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}$	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 ?

Le taux d'avancement d'une réaction est défini par $\tau = \frac{\xi}{\xi_{\text{max}}}$ et ξ_{max} dépend du réactif limitant ...

Un bilan de matière en fonction de ξ conduit à



Alors : $\alpha = \frac{n_{\text{SO}_3}}{n_{\text{SO}_2,0}} = \frac{2\xi}{n_{\text{SO}_2,0}}$

Si SO_2 est le réactif limitant : $\xi_{\max} = \frac{n_{\text{SO}_2,0}}{2}$, d'où $\alpha = \frac{2\xi}{n_{\text{SO}_2,0}} = \frac{\xi}{\xi_{\max}} = \tau$

Si O_2 est le réactif limitant : $\xi_{\max} = n_{\text{O}_2,0}$, d'où $\tau = \frac{\xi}{n_{\text{O}_2,0}} \neq \alpha$

Q2. Etablir l'expression de la constante d'équilibre K° en fonction de la température dans le cadre de l'approximation d'Ellingham .

La constante d'équilibre vérifie : $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T)$

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r H^\circ(T) \simeq \Delta_r H^\circ(298) \text{ et } \Delta_r S^\circ(T) \simeq \Delta_r S^\circ(298)$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) - T \Delta_r S^\circ(298)$$

D'autre part : par définition $\Delta_r S^\circ(298\text{K}) = \sum \nu_i S_{\text{im}}^\circ(298\text{K}) = -187,8 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Et d'après la règle de Hess $\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = \sum \nu_i \Delta_f H_i^\circ(298\text{K}) = -197,6 \text{ kJmol}^{-1}$

A.N : $\Delta_r G^\circ(T) = -197600 + 187,8 T \text{ Jmol}^{-1} \text{ (T en Kelvins)}$

$$K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ(T) / RT) = \exp(23767 / T - 22,6)$$

Code Python :

```

R=8.314           #constante des gaz parfaits en JK-1mol-1
H298 = -197600    #enthalpie standard de réaction en Jmol-1
S298= -187.8      #entropie standard de réaction en JK-1mol-1
def K(T):
    return np.exp(-(H298-T*S298)/R/T)

```

Exemples :

```

print(K(718))      36807.645734251586
print(K(298))      6.719778770381073e+24

```

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 ?

Conditions de T et P retenues :

■ $\Delta_r H^\circ < 0$: la réaction est exothermique : d'un point de vue thermodynamique , elle sera d'autant plus favorisée que la température sera basse .

Le choix d'une température élevée , $T = 718\text{K}$, ne relève pas de la thermodynamique . On peut supposer que ce choix est dicté par la cinétique .

▪ $\sum \overline{v_{i,gaz}} = 2 - 2 - 1 = -1 < 0$: d'un point de vue thermodynamique, la réaction sera d'autant plus favorisée que la pression sera élevée.

Le choix de la pression atmosphérique ne relève pas de la thermodynamique. On peut supposer que ce choix est dicté par des considérations économiques

▪ La deuxième partie de la question renvoie à la **variance** :

Paramètres intensifs : T, P, 3 x N = 5

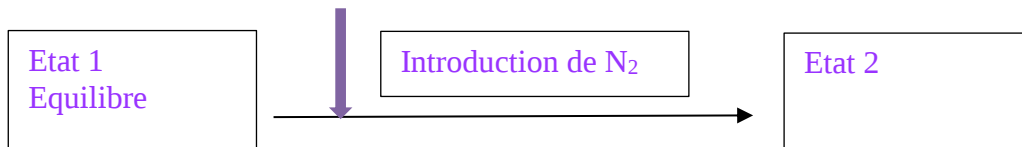
Relations à l'équilibre : $K^\circ(T)$, $\sum x_i = 1$, R = 2

$$\text{Variance} = 5 - 2 = 3$$

Ainsi la température et la pression peuvent être bien fixées arbitrairement et il restera un degré de liberté (dans la suite, on utilise les proportions des réactifs introduits)

Q4. Analyser l'influence à température et pression constantes de l'introduction d'un gaz inerte tel que N₂ ; un raisonnement basé sur l'enthalpie libre standard de réaction est attendu. Conclure sur l'utilisation d'air au lieu de dioxygène pur.

On analyse l'introduction du gaz inerte à partir d'un état d'équilibre selon le schéma :



La condition d'évolution à partir de l'état 2 s'écrit $\Delta_r G_2 \text{ d } \xi < 0$

Or $\Delta_r G_2 = RT \ln \left(\frac{Q_{r2}}{K^\circ} \right)$ et $K^\circ = Q_{r1}$

Par ailleurs : $Q_r = \frac{P_{SO_3}^2 P^\circ}{P_{SO_2}^2 P_{O_2}} = \frac{n_{SO_3}^2 n_{tot} P^\circ}{n_{SO_2}^2 n_{O_2} P}$, d'où

$\Delta_r G_2 = RT \ln \left(\frac{Q_{r2}}{K^\circ} \right) = RT \ln \left(\frac{Q_{r2}}{Q_{r1}} \right) = RT \ln \left(\frac{n_{tot2}}{n_{tot1}} \right)$, $n_{tot2} = n_{tot1} + n_{N_2} > n_{tot1}$

Conclusion : $\Delta_r G_2 > 0$: le système évolue dans le sens $d\xi < 0$

L'utilisation d'air à la place de dioxygène pur n'est pas un argument favorable à la réaction d'un point de vue thermodynamique

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 %

4a. Présenter la démarche permettant de tracer à l'aide du langage Python, les variations du taux de conversion 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 $K(T)$.

S'approprier – Analyser :

A une température donnée, le taux de conversion est déterminé en résolvant l'équation

$$Q_r(\alpha) = K^\circ(T)$$

Avec $Q_r = \frac{n_{SO_3}^2 n_{tot} P^\circ}{n_{SO_2}^2 n_{O_2} P}$

En introduisant α et le rapport r , le bilan de matière s'écrit :

	$2\text{SO}_2(\text{g})$	+	$\text{O}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{SO}_3(\text{g})$	ntot
t= 0	$r\ n_{\text{O}_2,0}$		$n_{\text{O}_2,0}$			$r\ n_{\text{O}_2,0} + n_{\text{O}_2,0} + n_{\text{N}_2,0}$
t	$r n_{\text{O}_2,0} - 2\xi$		$n_{\text{O}_2,0} - \xi$		2ξ	$r\ n_{\text{O}_2,0} + n_{\text{O}_2,0} + n_{\text{N}_2,0} - \xi$
	$r n_{\text{O}_2,0} (1 - \alpha)$		$n_{\text{O}_2,0} - r n_{\text{O}_2,0} \alpha / 2$		$r n_{\text{O}_2,0} \alpha$	

Les quantités initiales décrites dans le tableau vérifient : $r = 1,33$ et $n_{\text{N}_2,0} = 4\ n_{\text{O}_2,0}$

Soit
$$n_{\text{tot}} = n_{\text{O}_2,0} (5 + r) - \frac{r n_{\text{O}_2,0} \alpha}{2} = n_{\text{O}_2,0} [5 + r (1 - 0,5\alpha)]$$

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{O}_2,0} [5 + r (1 - 0,5\alpha)]$$

$$Q_r = \frac{\alpha^2 [5 + r (1 - 0,5\alpha)] P^\circ}{(1 - \alpha)^2 (1 - 0,5 r \alpha)} \frac{P^\circ}{P}$$

La résolution de l'équation est réalisée en utilisant la fonction **bisect** , ce qui suppose

- de définir une fonction $F = Q_r(\alpha) - K^\circ(T)$
- de réfléchir à l'intervalle de température $[T_a, T_b]$, il faut que $F(T_a) F(T_b) < 0$

Le tracé des variations de α en fonction de T suppose de résoudre cette équation pour différentes valeurs de T ...

Réaliser :

► Définir ou créer un tableau contenant les valeurs de T

np. Linspace ou np.array
privilégier les tableaux np.linspace car on peut leur appliquer des fonctions

► Définir la fonction $F = Q_r(\alpha) - K^\circ(T)$

Pour plus de lisibilité , définir une fonction $Q_r(\alpha)$ et une fonction $K^\circ(T)$

Dans le code Python fourni , il est demandé de définir pour le quotient réactionnel la fonction $Q(\alpha, r)$ où r est liée aux proportions introduites des réactifs : expression générale qui sera re utilisée pour étudier l'influence de ces proportions . A ce niveau , ne pas oublier de préciser la valeur de r quand on fera appel à la fonction $Q(\alpha, r)$

Ici la pression est fixée à $P = P^\circ$, elle n'apparaît pas alors dans l'expression de Q_r ... La fonction F dépend au final de α , T et de r . La variable qui nous intéresse est α : elle doit être précisée en premier : $F(\alpha, T, r)$ pour trouver la valeur de α telle que $F(\alpha, T, r) = 0$, T et r seront précisés en tant que paramètres (arguments)

► Pour chaque valeur de T ($T[i]$ du tableau) résoudre l'équation

Ne pas oublier d'importer bisect : `from scipy.optimize import bisect`

► Créer un tableau regroupant les valeurs de α en fonction de T .

► Utiliser matplotlib pour le tracé (ne pas oublier de l'importer)

```
Tx=np.linspace(500,1000,100)

# taux de conversion
# Conditions : r = 1,33 , n(N2) = 4 n(O2) et P fixée à P°=1 bar
#expression du quotient réactionnel en fonction de alpha et r
def ntot(x,r):
    return 5+r*(1-0.5*x)
def Q(x,r):
```

```
return ntot(x,r)*x**2/(1-x)**2/(1-0.5*x*r)
```

```
# valeurs du taux de conversion en fonction de T
```

```
#le tableau contenant les valeurs du taux de conversion sera désigné par alpha , les valeurs sont déterminées en utilisant la fonction bisect
```

```
alpha=[]
```

```
def Eq(x,T,r):
```

```
return Q(x,r)-K(T)
```

```
for i in range(len(Tx)):
```

```
alpha.append(bisect(Eq,1e-6,1-1e-6,args=(Tx[i],1.33)))
```

```
plt.figure(1)
```

```
plt.plot(Tx,alpha,'+b',label="P=1bar",markersize=1)
```

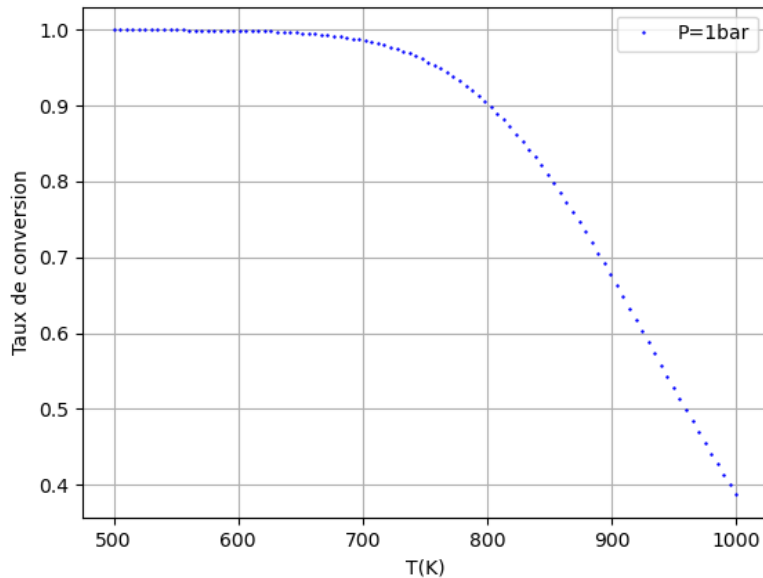
```
plt.grid()
```

```
plt.legend()
```

```
plt.xlabel("T(K)")
```

```
plt.ylabel("Taux de conversion")
```

```
plt.show()
```



Conformément aux prévisions de la question Q3 , on observe bien une diminution du taux de conversion lorsque la température augmente .

Pour T = 718 K , on obtient graphiquement : $\alpha = 0,98$

4b . 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 .

On a alors , par intégration , en supposant les capacités thermiques indépendantes de la température ,

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) + \sum \bar{v}_i C_{Pi}^\circ (T - 298) \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(298) + \sum \bar{v}_i C_{Pi}^\circ \ln\left(\frac{T}{298}\right)$$

$$\text{Numériquement } \sum \bar{v}_i C_{Pi}^\circ = 16,8 \text{ JK}^{-1}$$

Dans la démarche précédente , il faut modifier la fonction K (T) .

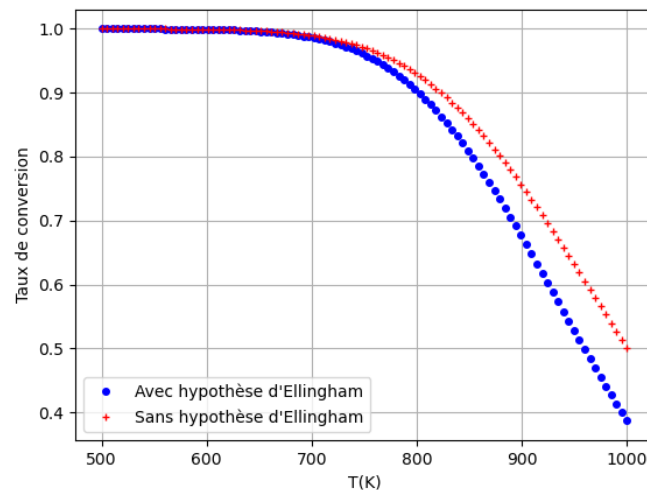
Se conformer aux indications pour une meilleure lisibilité .

```
## valeurs du taux de conversion en fonction de T sans Ellingham
# Définir 3 fonctions permettant de calculer les valeurs de l'enthalpie standard , l'entropie standard et la constante d'équilibre , désignée par K2

Cp= 16.8
def H(T):
    return H298+Cp*(T-298)
def S(T):
    return S298+Cp*np.log(T/298)
def K2(T):
    return np.exp(-(H(T)-T*S(T))/R/T))

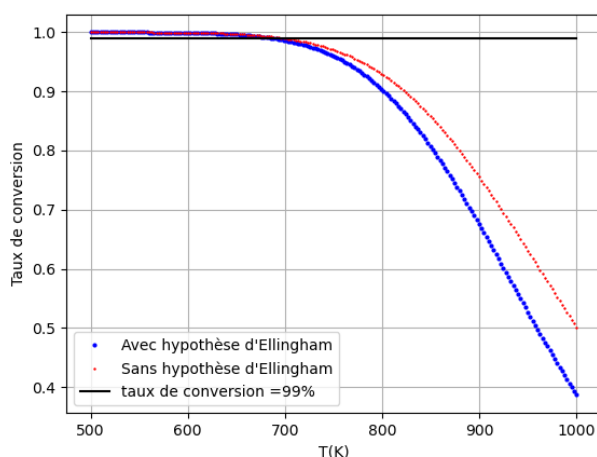
# Compléter le script afin de tracer les variations du taux de conversion en fonction de T , il sera désigné par alpha2
alpha2=[]
def Eq2(x,T,r):
    return Q(x,r)-K2(T)
for i in range(len(Tx)):
    alpha2.append(bisect(Eq2,1e-6,1-1e-6,args=(Tx[i],1.33)))
```

4c. Compléter le script Python de façon à tracer les variations de α_{eq} en fonction de T avec ou sans l'approximation d'Ellingham , la pression restant fixée à 1 bar .



4d. Commenter le graphe obtenu et l'utiliser pour estimer la valeur de la température à partir de laquelle le taux de conversion α_{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.

L'approximation devient est d'autant moins légitime que la température augmente .
Pour la température retenue industriellement ($T = 718$ K) , l'approximation reste légitime .



Pour avoir $\alpha > 0,99$: $T < 690$ K

L'intervalle de température est limité à [600 , 690 K]

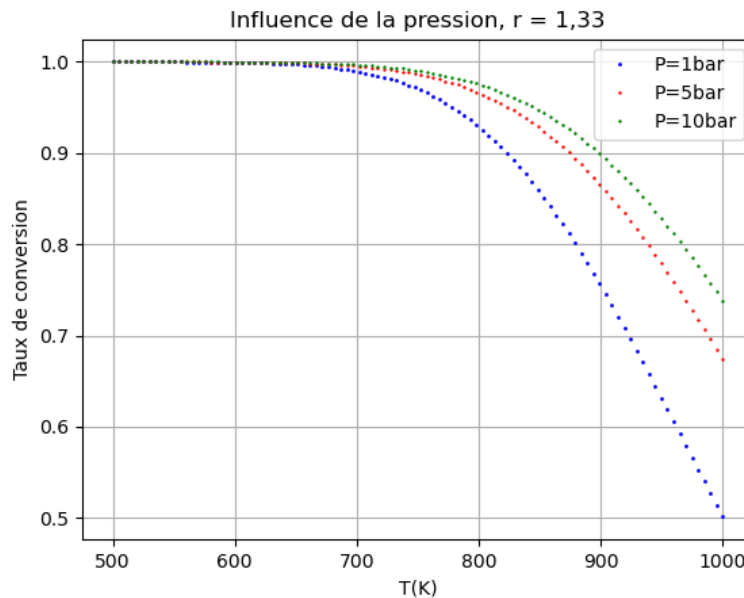
A 718 K , on a un taux plus faible mais une cinétique plus rapide .

Q5. 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 α_{eq} en fonction de T pour $P = 1 \text{ bar}$, $P = 5 \text{ bar}$, $P = 10 \text{ bar}$; commenter .

La pression doit être introduite comme paramètre dans l'expression du quotient réactionnel : on définit une nouvelle fonction Q2 avec la variable α et les paramètres r et P

```
def Q2(x,r,P):
    return ntot(x,r)*x**2/(1-x)**2/(1-0.5*x*r)/P
alphaP1=[]
alphaP2=[]
alphaP3=[]
def Eq3(x,T,r,P):
    return Q2(x,r,P)-K2(T)
for i in range(len(Tx)):
    alphaP1.append(bisect(Eq3,1e-6,1-1e-6,args=(Tx[i],1.33,1)))
    alphaP2.append(bisect(Eq3,1e-6,1-1e-6,args=(Tx[i],1.33,5)))
    alphaP3.append(bisect(Eq3,1e-6,1-1e-6,args=(Tx[i],1.33,10)))
```



Conformément aux prévisions de la question Q3 , à T fixée , on observe bien une augmentation du taux de conversion lorsque la pression augmente .

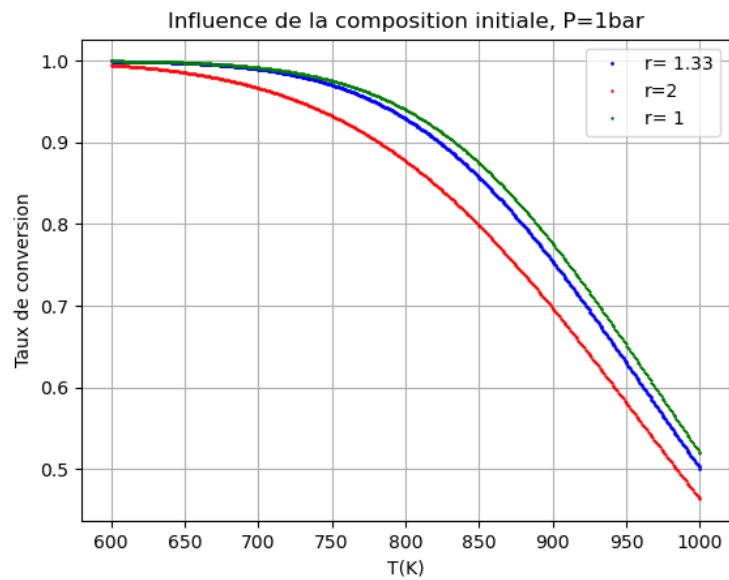
Q7. Pour analyser l'influence de la composition du mélange initial (air + SO_2) , on considère différentes valeurs de r : $r = 1.33$ $r = 1$ $r = 2$.

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

On reprend une démarche analogue à celle utilisée pour la pression .

```
## Influence de la composition initiale , pression fixée à P= 1 bar
T2=np.linspace (600,1000,500)
alphan1=[]
alphan2=[]
alphan3=[]

for i in range(len(T2)):
    alphan1.append(bisect(Eq2,1e-6,1-1e-6,args=(T2[i],1.33)))
    alphan2.append(bisect(Eq2,1e-6,1-1e-6,args=(T2[i],2)))
    alphan3.append(bisect(Eq2,1e-6,1-1e-6,args=(T2[i],1)))
```



Il apparait qu'à T fixée, le taux de conversion est plus grand si le dioxygène est introduit en même quantité que le dioxyde de soufre ($r = 1$)

Pour aller plus loin

Dans le contexte industriel, la conversion $SO_2 \rightarrow SO_3$ 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 718 K sous 1 bar, durant un temps tel que le rendement atteigne seulement $\alpha_1 = 65 \%$.

Le mélange initial est constitué d'air et de SO_2 .

Q7.Quelle est la composition molaire du mélange de sortie ?

Q8.Déterminer l'écart ($T_{S1} - T_{E1}$), puis la température de sortie T_{S1} , en considérant que la durée du contact est suffisante pour que ce rendement α_1 soit atteint (les capacités thermiques molaires à pression constantes sont fournies en annexe).

Q9.Les gaz, à cette température T_{S1} , peuvent-ils être introduits dans le second étage d'oxydation catalytique ? Quel serait alors le taux de conversion à cette température ? Que conviendra-t-il de faire subir aux gaz entre ces deux étages ? Quel type d'appareil faudra-t-il utiliser ?

Q10.Les gaz dont la composition relative est celle de sortie du premier étage, sont ramenés à une température de 713 K puis sont introduits dans le second étage où le taux de conversion atteint $\alpha_2 = 80 \%$. En déduire, à la sortie de ce second étage, la composition molaire du mélange de sortie, l'écart ($T_{S2} - T_{E2}$), puis la température de sortie T_{S2} , pour le rendement α_2 .

Q11.Reproduire succinctement le graphe donnant le taux de conversion en fonction de la température en reportant les résultats obtenus précédemment (pour des deux premiers étages de conversion) sur la figure 5.

Q12.Comment imaginez-vous la suite des opérations jusqu'au quatrième étage, afin d'obtenir un taux de conversion final de 99,9 % ?

Q13.Imaginer un schéma synoptique simple décrivant le parcours des gaz à travers le convertisseur et l'ensemble de l'installation.

Réalisation industrielle de SO_3

III10. Soit n_0 le nombre de moles de gaz initial, $n_0 = 100$. On peut dresser le bilan de matière suivant

à l'équilibre , $\alpha = \frac{\xi}{\frac{7,6}{100} n_0}$

	SO_2	+	$0,5 O_2$	=	SO_3	$N_{tot} (gaz)$
initial	$\frac{7,6}{100} n_0$		$\frac{11}{100} n_0$		-	n_0
Equilibre	$\frac{7,6}{100} n_0 - \xi$		$\frac{11}{100} n_0 - 0,5 \xi$		ξ	$n_0 - 0,5 \xi$
	$\frac{7,6}{100} n_0 (1-\alpha)$		$\frac{11}{100} n_0 - 0,5 \frac{7,6}{100} n_0 \alpha$		$\frac{7,6}{100} n_0 \alpha$	$n_0 - 0,5 \frac{7,6}{100} n_0 \alpha$

L'expression de la constante d'équilibre peut se mettre sous la forme :

$$K^\circ = \frac{P(\text{SO}_3)}{P(\text{SO}_2) \sqrt{\frac{P(\text{O}_2)}{P^\circ}}} = \frac{n(\text{SO}_3)}{n(\text{SO}_2) \sqrt{\frac{n_{\text{tot}}}{n(\text{O}_2)}} \sqrt{\frac{P^\circ}{P}}} = \frac{7,6\alpha}{7,6(1-\alpha) \sqrt{\frac{100-0,5*7,6\alpha}{11-0,5*7,6\alpha}}} \sqrt{\frac{P^\circ}{P}}$$

Pour α proche de 1, on peut faire l'approximation $100-0,5*7,6\alpha \approx 96,2$ et $11-0,5*7,6\alpha \approx 7,2$ soit

$$K^\circ \approx \frac{\alpha}{(1-\alpha) \sqrt{\frac{96,2}{7,2}}}$$

Avec $K^\circ = 192$; on en déduit **$\alpha = 0,98$**

III11. Sur le graphe , on lit $600\text{K} < T < 860\text{ K}$

III12. En utilisant le bilan de matière ci-dessus , avec $n_0 = 100$ et $\alpha = 0,65$, on obtient

	SO ₂	+	0,5 O ₂	=	SO ₃	N ₂	N _{tot} (gaz)
initial	$\frac{7,6}{100} n_0 = 7,6$		$\frac{11}{100} n_0 = 11$		-	$\frac{81,4}{100} n_0 = 81,4$	100
S1	$7,6*(1-0,65)$		$11-0,5*7,6*0,65$		$7,6*0,65$		$100-0,5*7,6*0,65$
	2,7 moles		8,53 moles		4,9 moles	81,4	97,5 moles

III13. L'entrée et la sortie du 1^{er} compartiment correspondent à deux états du système pouvant être décrits par

ENTREE	
SO ₂ : 7,6 moles	
SO ₃ : -	$\xi=0$
O ₂ : 11,0 moles	
N ₂ : 81,4 moles	
T _{E1} = 718 K	P

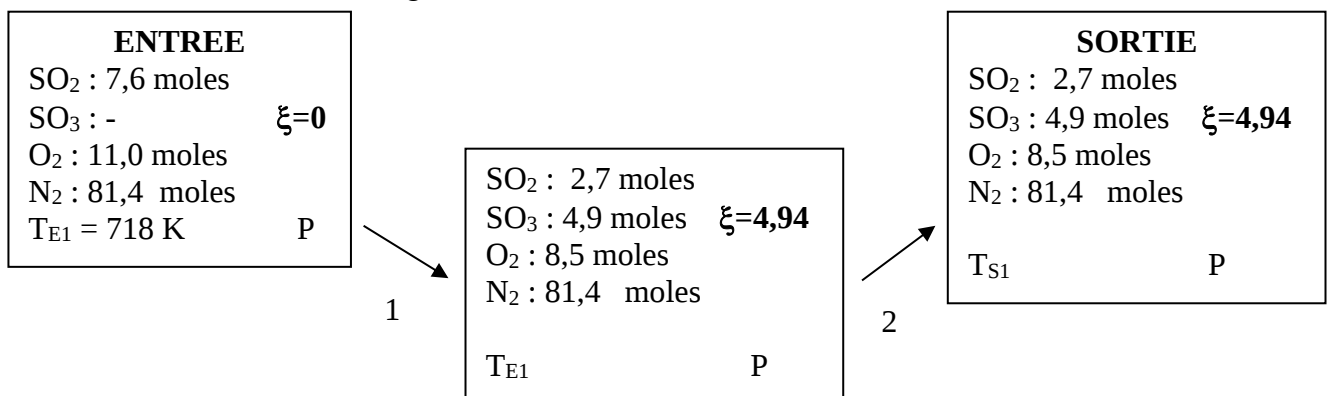
SORTIE	
SO ₂ : 2,7 moles	
SO ₃ : 4,9 moles	$\xi=4,94$
O ₂ : 8,5 moles	
N ₂ : 81,4 moles	
T _{S1}	P

Pour passer d'un état à l'autre il se produit une transformation chimique , dans des conditions isobare et adiabatique .

D'après le premier principe , on a $\Delta H = Q$

La condition « adiabatique » se traduit par $Q = 0$ soit $\Delta H = Q = 0$

Par ailleurs H étant une fonction d'état , sa variation est indépendante du chemin suivi . Pour passer de l'état d'entrée à celui de sortie on envisage alors un état intermédiaire



On a alors $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

Avec $\Delta H_1 = \xi \Delta_r H^\circ(718K)$ et $\Delta H_2 = \sum n_i C_{pi}^\circ (T_{S1} - T_{E1})$; la somme portant sur **toutes** les espèces présentes dans l'état intermédiaire , c'est-à-dire SO_2 , O_2 , SO_3 et N_2

On en déduit
$$T_{S1} = T_{E1} - \frac{\xi \Delta_r H^\circ}{\sum n_i C_{pi}^\circ}$$

Application numérique : $\xi = 4,94$ $\Delta_r H^\circ = -98,8 \text{ kJ mol}^{-1}$,

$$\sum n_i C_{pi}^\circ = 2,7 C_p^\circ(SO_2) + 4,9 C_p^\circ(SO_3) + 8,5 C_p^\circ(O_2) + 81,4 C_p^\circ(N_2) = 3348,7 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$T_{S1} - T_{E1} = 145,7 \text{ K} \quad \boxed{T_{S1} = 864 \text{ K}}$$

III14. Si on introduit les gaz à cette température au deuxième étage , la conversion de SO_2 en SO_3 y sera défavorisée par rapport au 1^{er} étage . Cette conversion restant exothermique , la température en sortie sera encore plus élevée : la conversion serait encore plus défavorisée au troisième étage et au quatrième étage et il n'y aurait donc aucun intérêt à mettre en place les 4 étages .

Pour une optimisation du taux de conversion , il faut envisager un refroidissement des gaz à la sortie d'un étage avant de les injecter dans l'étage suivant . Ce refroidissement peut être réalisé dans un échangeur thermique (dont le principe sommaire est à comparer à celui d'un réfrigérant droit : circulation d'un fluide froid dans un tuyau au contact d'un tuyau contenant le mélange gazeux)

A partir de l'abaque , on trouve que le taux de conversion maximal à 864 K est voisin de 90 % .

III15. En adoptant une démarche analogue à la précédente avec $\xi_2 = 0,8 \cdot 2,7 = 2,16$

	SO_2	+ $0,5 O_2$	= SO_3	N_2	$N_{tot}(\text{gaz})$
E2	2,7 moles	8,53 moles	4,9 moles	81,4 moles	97,5 moles
S2	2,7*(1-0,8) 0,54 mole	8,53- 0,5*2,7*0,80 7,45 mole	4,9+2,7*0,8 7,1 moles	81,4 moles	96,5 moles

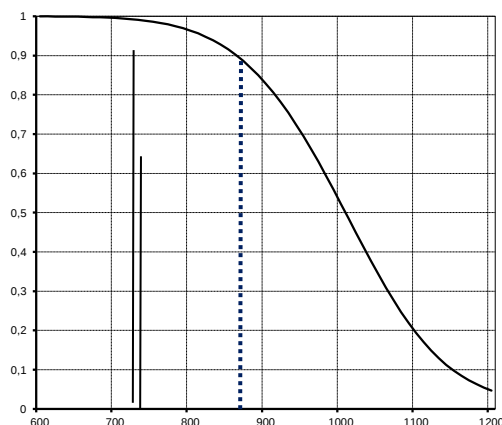
On notera que le taux de transformation global à la sortie de ce deuxième étage est de $7,1 / 7,6 = 0,934$, soit **93,4 %**

De même
$$T_{S2} = T_{E2} - \frac{\xi \Delta_r H^\circ}{\sum n_i C_{pi}^\circ}$$

$$\text{Et } \sum n_i C_{pi}^\circ = 0,54 C_p^\circ(SO_2) + 7,1 C_p^\circ(SO_3) + 7,45 C_p^\circ(O_2) + 81,4 C_p^\circ(N_2) = 3365,9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\boxed{T_{S2} - T_{E2} = 63K \quad T_{S2} = 776 K}$$

III16.



III17. Conformément à ce qui précède, pour atteindre un taux de conversion très proche de l'unité, on procède à un **refroidissement des gaz à la sortie d'un étage avant de les introduire dans le suivant** .