

DS3 : Chimie

(1h30) (9h55-11h25)

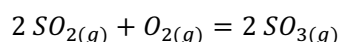
Thermochimie par voie sèche et équilibres en solution aqueuse

Partie A : Une étape industrielle vers l'obtention d'acide sulfurique

(extrait Banque PT 2014)

4. OXYDO-REDUCTION EN VOIE SECHE : ROLE DU DIOXYGENE DANS LE PROCEDE DE CONTACT

L'acide sulfurique H_2SO_4 – autrefois appelé vitriol – est utilisé dans le traitement des minerais, la fabrication d'engrais ou des batteries au plomb. Il est préparé industriellement à partir de trioxyde de soufre $SO_{3(g)}$, lui-même synthétisé par oxydation du dioxyde de soufre $SO_{2(g)}$ selon le « procédé de contact » :



4.1. Approche thermodynamique

Dans le domaine de température envisagé, l'approximation d'Ellingham est vérifiée.

Q31. Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.

L'enthalpie libre standard de réaction s'écrit :

$$\Delta_r G^\circ = aT + b \quad \text{où } a = 1,9 \cdot 10^2 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } b = -2,0 \cdot 10^2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Q32. Indiquer les valeurs de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$. Commenter les signes de ces deux grandeurs.

Q33. Préciser dans quel domaine de température la constante d'équilibre K° est supérieure ou égale à 1.

Q34. Définir l'affinité chimique A .

Enoncer le critère thermodynamique d'évolution spontanée d'un système fermé, en équilibre mécanique et thermique avec l'extérieur, lorsque seules les forces de pression travaillent.

Dans la suite, on fait varier un seul paramètre à la fois.

Q35. Indiquer – en justifiant brièvement la réponse – l'influence sur l'équilibre d'une élévation de la température.

Q36. Exprimer le quotient de réaction Q en fonction de la pression P et des quantités de matière suivantes :

n_{O_2} : quantité de dioxygène ;
 n_{SO_2} : quantité de dioxyde de soufre ;
 n_{SO_3} : quantité de trioxyde de soufre ;
 n_{tot} : quantité totale de gaz.

Q37. Rappeler l'expression de l'affinité chimique en fonction de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ et du quotient de réaction Q .

Q38. Indiquer – en justifiant soigneusement chaque réponse – l'influence sur l'équilibre

- d'une augmentation de la pression ;
- de l'introduction de dioxygène pur à T et P fixées ;
- de l'introduction d'air (20% de dioxygène et 80% de diazote) à T et P fixées.

4.2. Approche cinétique

Q39. Discuter de l'influence de la température et de la pression sur la cinétique de la réaction.

4.3. Données industrielles

Industriellement, la réaction a lieu à 1 bar, en présence d'un catalyseur.

Q40. Justifier le choix de cette pression.

Le dioxygène étant utilisé en excès, on appelle taux de conversion final le rapport $\theta = \frac{n_{SO_3}^f}{n_{SO_2}^i}$

où $n_{SO_3}^f$ désigne la quantité finale de trioxyde de soufre ;

où $n_{SO_2}^i$ désigne la quantité initiale de dioxyde de soufre.

Lorsque le débit de gaz circulant dans le réacteur est très faible, les taux de conversion obtenus sont les suivants :

T (°C)	300	400	500	600	700	800	900	1000
θ (%)	99	98	89	75	50	25	9	< 1

Q41. Commenter ces résultats, en interprétant l'évolution de θ avec la température.

Pour un débit de gaz circulant dans le réacteur plus important, les taux de conversion obtenus sont les suivants :

T (°C)	300	400	500	600	700	800	900	1000
θ (%)	29	48	62	57	36	14	5	< 1

Q42. Commenter ces résultats.

4.4. Approche énergétique

La conversion du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre se déroule dans quatre réacteurs consécutifs.

1^{er} réacteur : A $T_i = 400^\circ\text{C}$, on introduit 20 mol de dioxyde de soufre, 20 mol de dioxygène et 80 mol de diazote. La transformation a lieu de manière adiabatique isobare, avec un taux de conversion final de 50%.

Q43. Déterminer l'avancement final et la composition du mélange à la sortie du premier réacteur.

On note $\Delta_r H^\circ$ l'enthalpie standard de réaction et $C_p^\circ(SO_2)$, $C_p^\circ(SO_3)$, $C_p^\circ(O_2)$ et $C_p^\circ(N_2)$ les capacités calorifiques molaires standard à pression constante (supposées indépendantes de la température).

Q44. Trouver l'expression littérale de la température T_s à la sortie du réacteur.

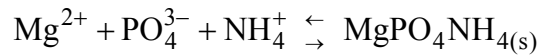
On trouve $T_s = 633^\circ\text{C}$.

Q45. Expliquer l'intérêt de refroidir les gaz à l'aide d'un échangeur avant de réitérer cette opération dans le second réacteur et de recommencer la conversion du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre.

L'acide sulfurique est actuellement produit essentiellement pour la production d'engrais phosphatés (attaque par voie humide des fluorapatites (phosphates calciques naturels) pour donner l'acide phosphorique). Mais l'utilisation massive des engrais de synthèse et leur infiltration dans les sols conduit à l'eutrophisation de l'eau qui les recueille : excès de nutriments favorisant la prolifération de certaines espèces. Les nitrates et les phosphates agricoles sont directement responsables de ces situations aux conséquences environnementales catastrophiques. (marées d'algues vertes par exemple dans le nord Finistère dont la putréfaction dégage du méthane et de l'hydrogène sulfuré).

B. ETUDE D'UN PROCEDE DE DEPHOSPHATATION DES EAUX

Une teneur élevée en phosphore a des conséquences écologiques néfastes comme l'eutrophisation des lacs. Pour éviter cet inconvénient, différents procédés sont mis en œuvre pour réduire la teneur en phosphore dans les eaux à la sortie des stations d'épuration. Un procédé envisageable consiste à précipiter le phosphore sous forme de struvite de formule $\text{MgPO}_4\text{NH}_4(\text{s})$. L'équation bilan de la réaction de précipitation est :



Données et recommandations spécifiques à la partie B

- La température est égale à 25°C. Toutes les constantes d'équilibres sont données à 25°C.
 - L'activité des espèces en solution aqueuse sera assimilée à leur concentration exprimée en mole.L^{-1} .
 - Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.
 - Constantes d'acidité : $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$: $K_{a1} = 10^{-2,1}$; $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$: $K_{a2} = 10^{-7,2}$; $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$: $K_{a3} = 10^{-12,4}$; $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$: $K_{a4} = 10^{-9,25}$.
 - Produit de solubilité de la struvite : $K_{s1} = 10^{-11}$.
 - Produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium : $K_{s2} = 10^{-10,4}$.
 - La variation de volume liée à l'ajout de chlorure de magnésium est négligeable.
- B-1.** Ecrire l'expression du produit de solubilité de la struvite.
- B-2.** Présenter le domaine de prédominance des diverses formes du phosphore (H_3PO_4 ; H_2PO_4^- ; HPO_4^{2-} ; PO_4^{3-}) en phase aqueuse en fonction du pH.
Présenter le domaine de prédominance des deux formes de l'azote (NH_3 et NH_4^+) en phase aqueuse en fonction du pH.
- B-3.** Un effluent aqueux contient $C_P = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de phosphore ($[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et $C_N = 15.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ d'azote ammoniacal ($[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = 15.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Le pH de cet effluent est maintenu égal à 9,5.
- B-3-1) Calculer sa concentration molaire en PO_4^{3-} .
- B-3-2) Calculer sa concentration molaire en NH_4^+ .
- B-3-3) Quelle masse minimale, exprimée en kg, de chlorure de magnésium (MgCl_2 , sel totalement soluble dans les conditions utilisées) doit-on introduire dans 5 m³ d'effluent pour :
- B-3-3-1) Faire apparaître le précipité de struvite ?
- B-3-3-2) Avoir une concentration finale en phosphore de l'effluent égale à 10% de sa concentration initiale ? Vérifier que dans ces conditions l'hydroxyde de magnésium ($\text{Mg(OH)}_2(\text{s})$) ne se forme pas.
- B-3-4) Quelle est, à pH=9,5, la fraction maximale de phosphore que l'on peut précipiter sous forme de struvite sans observer la formation d'hydroxyde de magnésium.