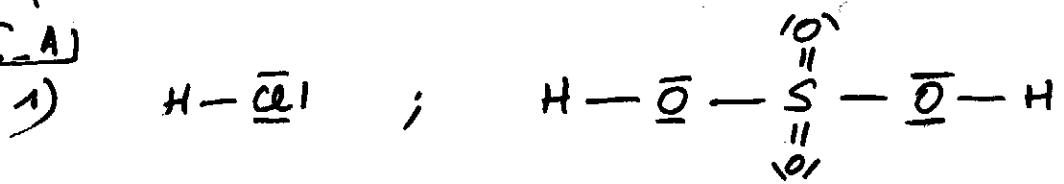


[Corrigé non rédigé]

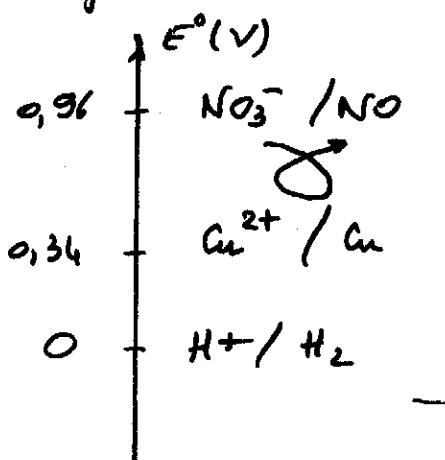
Exécuter avec un morceau de Scotch.

II-A)

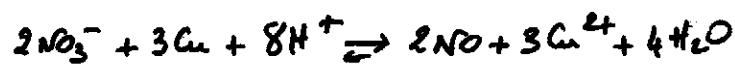


- 2) Dans HCl , d'après les données, seul H^+ est oxydant
De même, dans H_2SO_4 , seul H^+ est oxydant.
En revanche HNO_3 peut oxyder par H^+ ou NO_3^- .

L'échelle des potentiels est la suivante :



Seul NO_3^- peut oxyder Cu
selon la réaction :



II.B)

- 1). Taux de conversion fonction croissante de la pression :
 ↳ intérêt de travailler à "haute" pression.

- Taux de conversion fonction décroissante de la température :
 ↳ intérêt de maintenir une température modérée.
 (dispositif de refroidissement) —

- Les figures données indiquent également qu'une proportion initiale en $\frac{NO_2}{NO_2 + SO_2}_{t=0}$ plus importante favorise la formation de SO_3 .

- 2) a - À partir de la définition d'une constante d'équilibre :

$$RT \ln K^\circ = -\Delta_r G^\circ(T) = T\Delta_r S^\circ(T) - \Delta_r H^\circ(T)$$

et l'approx. d'Ellingham : $\left| \begin{array}{l} \Delta_r H^\circ \text{ indépendante de } T \\ \Delta_r S^\circ \text{ " " } \end{array} \right.$

1) vaut

$$\ln k^\circ(T) = \underbrace{\frac{\Delta_r S^\circ}{R}}_{k_1} - \underbrace{\frac{\Delta_r H^\circ}{RT}}_{\frac{k_2}{T}}$$

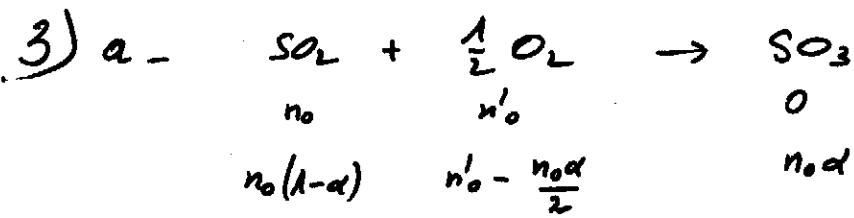
b-. $k_1 = \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$ on $\Delta_r S^\circ = \sum_i v_i S_i^\circ = -93,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

donc $\underline{k_1 = -11,2}$

c-. $k_2 = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}$ or $\Delta_r H^\circ = \sum_i v_i \Delta_f H_i^\circ = -99 \text{ kJ.mol}^{-1}$
(du de Hess)

donc $\underline{k_2 = 11,9 \cdot 10^3 \text{ K}}$

c-. $k_2 > 0$ donc $T \mapsto \ln k^\circ$ décroissante donc synthèse plus efficace à basse température (K° plus grand) -



À l'équilibre, $Q = k^\circ \sinh$

$$\frac{p(\text{SO}_3) \sqrt{p^\circ}}{p(\text{SO}_2) \sqrt{p(\text{O}_2)}} = k^\circ$$

$$\text{or } \frac{p(\text{SO}_3)}{\alpha} = \frac{p(\text{SO}_2)}{1-\alpha} \quad \text{car } p_i = \frac{m_i}{m_{\text{tot}}} \cdot P$$

(pressions partielles)

donc $\frac{\alpha \sqrt{p^\circ}}{(1-\alpha) \sqrt{p(\text{O}_2)}} = k^\circ$

donc $\alpha = \frac{1}{1 + \frac{1}{k^\circ} \sqrt{\frac{p^\circ}{p(\text{O}_2)}}}$

b - . $T \mapsto k^*$ décroît
 $\text{et } k^* \mapsto \alpha \text{ constante} \quad \left. \begin{array}{l} \text{donc } T \mapsto \alpha \text{ décroît} \\ (\text{c'est bien ce qui est observé}) \end{array} \right.$

c - $P(O_2) \mapsto \alpha \text{ constante : idem, conforme aux observations}$

4) a - Avant ajout, équilibre $Q = k^*$.

$$\text{Après ajout, } Q \text{ devient } Q' = \frac{P'(SO_3)}{P'(SO_2)} \sqrt{\frac{P'}{P}}$$

$$\text{soit } Q' = \frac{m(SO_3)_0}{m(SO_2)_0} \cdot \sqrt{\frac{m(SO_3)_0 + m(SO_2)_0 + m(O_2)_0 + dm_{N_2}}{m(O_2)_0}} \cdot \sqrt{\frac{P'}{P}}$$

b - $dm_{N_2} > 0$ donc $Q' > Q$

$$\text{donc } \Delta_r G' > 0$$

donc l'ajout de N_2 défavorise la formation de SO_3 .

c - Le dioxygène pur, très oxydant dégrade (peut-être?) rapidement les installations utilisées -