

Le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ), provenant de la combustion des combustibles fossiles (charbons, gaz naturels, dérivés du pétrole comme le fioul lourd par exemple) et des rejets de l'industrie chimique, est un des polluants atmosphériques responsables des pluies acides.

Mais le dioxyde de soufre est également un intermédiaire chimique industriel important utilisé par exemple dans la synthèse de l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

**Premier Exercice** : le dioxyde de soufre un polluant atmosphérique

Pour lutter contre cette pollution on peut agir de manière préventive en diminuant la teneur en soufre des produits pétroliers mais aussi de manière curative en traitant les effluents (fumées et rejets industriels) avant leur libération à l'atmosphère.

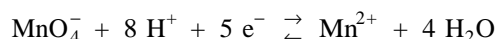
**Contrôle chimique de la teneur en  $\text{SO}_2$  (gaz) dans un effluent gazeux d'une cheminée.**

Le dioxyde de soufre étant très soluble dans l'eau on fait barboter lentement un volume de  $0,1 \text{ m}^3$  d'air, prélevé à proximité de la sortie de la cheminée, dans 50 mL d'eau distillée de façon à obtenir 50 mL d'une solution aqueuse incolore de dioxyde de soufre.

On réalise un dosage d'oxydoréduction de cette préparation par une solution acidifiée de permanganate de potassium ( $\text{K}^+$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ) de couleur violette et de concentration molaire volumique  $C_1 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le volume de la solution de permanganate de potassium nécessaire pour obtenir l'équivalence est  $V_{1\text{éq}} = 12 \text{ mL}$ .

1- On rappelle que pour le couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  la demi-équation électronique correspondante s'écrit :



Écrire pour l'autre couple intervenant (voir les données) la demi-équation électronique correspondante.

2- Écrire l'équation globale d'oxydoréduction intervenant au cours de ce dosage en justifiant son sens.

3- Expliquer le changement de couleur qui permet de repérer l'équivalence.

Quel est le nombre de moles d'ions permanganate contenus dans les 12 mL utilisés pour obtenir l'équivalence ?

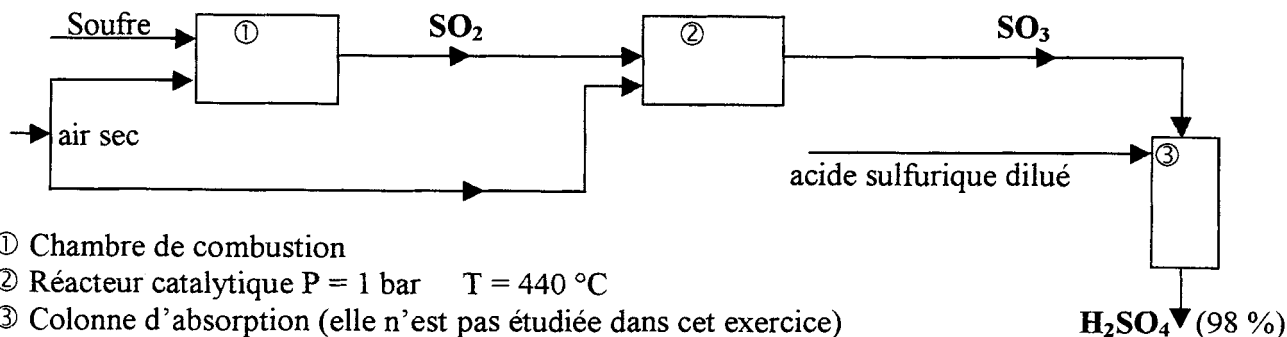
4- En déduire le nombre de moles de dioxyde de soufre dans les 50 mL de solution préparée puis vérifier que l'effluent gazeux analysé contient  $7,5 \cdot 10^{-4}$  mole de  $\text{SO}_2$  par  $\text{m}^3$ .

5- Sachant que les normes de la CEE fixent une teneur massique en  $\text{SO}_2$  de  $250 \mu\text{g.m}^{-3}$ , comparer cette valeur à la teneur massique en  $\text{SO}_2$  de l'effluent. Conclure.

**Données** : Potentiels standard  $E'$  en V :  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$  : 0,17       $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$       1, 51  
(violet)/(incolore)

Masses molaires atomiques en  $\text{g.mol}^{-1}$  : S = 32      O = 16

**Deuxième Exercice** : le dioxyde de soufre dans la synthèse de  $H_2SO_4$



① Chambre de combustion

② Réacteur catalytique  $P = 1 \text{ bar}$   $T = 440 \text{ °C}$

③ Colonne d'absorption (elle n'est pas étudiée dans cet exercice)

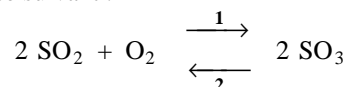
$H_2SO_4$  (98 %)

### Schéma simplifié de la synthèse de l'acide sulfurique

① Chambre de combustion: préparation du dioxyde de soufre.

② Réacteur catalytique : préparation du trioxyde de soufre.

Dans ce réacteur s'établit l'équilibre en phase gazeuse suivant :



Bien que dans la synthèse industrielle le diazote de l'air soit présent dans le mélange nous négligerons son influence dans l'étude de cet équilibre.

1- Écrire l'équation de la combustion du soufre dans le dioxygène.

2- Montrer que la réaction de préparation du trioxyde de soufre, dans le sens **1**, est exothermique en calculant la variation d'enthalpie correspondante  $\Delta H_1^0$ , à  $25 \text{ °C}$ .

**Données** : Enthalpies standards de formation à  $25 \text{ °C}$

$$\Delta H_f^0(SO_2) = -295 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } \Delta H_f^0(SO_3) = -395 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3- Quelle est l'influence d'une élévation de température sur le rendement de cet équilibre ?

Quelle est l'influence d'une élévation de température sur la vitesse de cette réaction ?

Vos deux conclusions vont-elles dans le même sens ?

4- A la température maintenue constante au cours de la synthèse de  $SO_3$  ( $440 \text{ °C}$ ) la vitesse de la réaction n'est pas suffisante mais pour maintenir un bon rendement on ne peut pas augmenter la température. C'est pourquoi on utilise un catalyseur à base d'oxyde de vanadium.

Quel est le rôle essentiel d'un catalyseur ? Modifie-t-il le rendement de l'équilibre ?

5- Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_p$  de cet équilibre en fonction des pressions partielles puis son expression en fonction des fractions molaires et de la pression totale.