

PARTIE B

CHIMIE INORGANIQUE

Du gaz de Lacq à l'acide sulfurique

Le sujet de chimie inorganique comporte quatre parties indépendantes consacrées à différentes étapes mises en jeu lors de la synthèse industrielle d'acide sulfurique à partir de gaz de Lacq:

- L'obtention de soufre à partir de gaz de Lacq (procédé Claus)
- L'oxydation du soufre en dioxyde de soufre
- L'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre
- L'obtention d'acide sulfurique à partir du trioxyde de soufre

90 % de la production de l'acide sulfurique est utilisée pour fabriquer des engrais phosphatés. Le reste de la production intervient dans différents domaines : alimentation animale, peintures, métallurgie, textile, emballages, détergents...

Données:

La pression de référence est notée P° et prise égale à 1 bar.

La notation (g) indique que l'espèce est à l'état gazeux et la notation (l) que l'espèce est à l'état liquide.

pK_a à 25 °C des couples acido-basiques

Couple	H_2S/HS^-	HS^-/S^{2-}	$CO_2, H_2O/HCO_3^-$	HCO_3^-/CO_3^{2-}	H_2SO_3/HSO_3^-	HSO_3^-/SO_3^{2-}
pK_a	7,0	12,9	6,4	10,3	1,8	7,2

L'acide sulfurique sera assimilé à un diacide fort en solution aqueuse.

La diéthanolamine DEA est un composé très soluble dans l'eau ; une solution aqueuse de concentration molaire égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a un pH égal à 11,0.

Caractéristiques de quelques atomes

Atome	Hydrogène	Oxygène	Soufre
Symbole	H	O	S
Numéro atomique	1	8	16
Electronégativité (échelle de Pauling)	2,1	3,5	2,5
Masse molaire atomique en g.mol^{-1}	1	16	32

Enthalpie standard de vaporisation de l'eau : $L_v = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Potentiels standard à 25 °C

Couple	MnO_4^-/Mn^{2+}	SO_4^{2-}/H_2SO_3	SO_4^{2-}/HSO_3^-	SO_4^{2-}/SO_3^{2-}
E°/V	1,51	0,16	0,11	- 0,94 à pH = 14

1. Du gaz de Lacq au soufre

Les pourcentages volumiques des constituants présents dans le gaz de Lacq sont :

- 62,2 % de méthane CH₄
- 15,3 % de sulfure de dihydrogène H₂S
- 9,3 % de dioxyde de carbone CO₂
- 3,3 à 3,6 % d'éthane C₂H₆
- 1,0 à 1,2% de propane C₃H₈
- 0,6 à 0,9% de butane C₄H₁₀
- 0,6% de diazote N₂

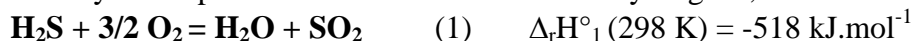
Première étape

La première opération consiste à faire barboter le gaz à contre-courant dans une solution de diéthanolamine (D.E.A de formule HN(C₂H₄-OH)₂) sous une pression de 70 bars et à froid afin de piéger le sulfure de dihydrogène et le dioxyde de carbone.

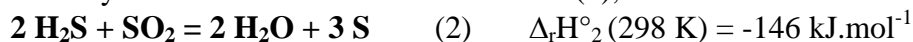
Ces deux gaz sont ensuite libérés et la DEA régénérée en chauffant le mélange à 140 °C à une pression environ égale à la pression atmosphérique.

Deuxième étape : procédé Claus

Première réaction : oxydation partielle du tiers du sulfure de dihydrogène,



Deuxième réaction : c'est la réaction de Claus, les deux tiers du sulfure de dihydrogène restant réagissent avec le dioxyde de soufre formé dans la réaction (1),



Comme cela a été décrit dans le procédé industriel étudié en partie A, ces réactions sont mises en oeuvre dans différents appareils. Dans un four, la première réaction a lieu à 1100 °C, ce qui permet à la réaction de Claus de se développer simultanément mais avec un taux de conversion limité. Deux ou trois réacteurs catalytiques permettent ensuite la poursuite de la réaction de Claus, à plus basses températures (environ 300 °C) en présence de catalyseurs à bases d'alumines activées (Al₂O₃).

On obtient ainsi du soufre liquide très pur (pureté 99,95%).

1.1. Expliquer qualitativement pourquoi les seuls gaz piégés lors de la première opération sont le dioxyde de carbone et le sulfure de dihydrogène.

1.2. Après barbotage dans la solution de DEA, la teneur en sulfure de dihydrogène dans le gaz n'est plus que de 2,5 ppm. Que signifie cette notation "ppm"?

1.3. Dans le procédé Claus, en l'absence d'un traitement sur alumine, on observe tout de même la formation de soufre, mais en petites quantités. Peut-on utiliser le terme de catalyseur pour l'alumine ? Justifier.

1.4. Calculer les nombres d'oxydation du soufre dans les espèces chimiques intervenant dans la deuxième réaction. Donner, en le justifiant, le nom spécifique donné à cette réaction subie par le soufre dans cette réaction.

1.5. Le soufre obtenu par la réaction de Claus (2) se présente en réalité sous différentes variétés allotropiques en fonction de la température (molécules cycliques S₆ à S₂₀, macromolécules en chaîne..).

De ce fait, la courbe représentant le taux de conversion pour un même temps de contact du sulfure de dihydrogène en soufre en fonction de la température a l'allure représentée ci-dessous sur la *figure 1*. La forme particulière de cette courbe présentant

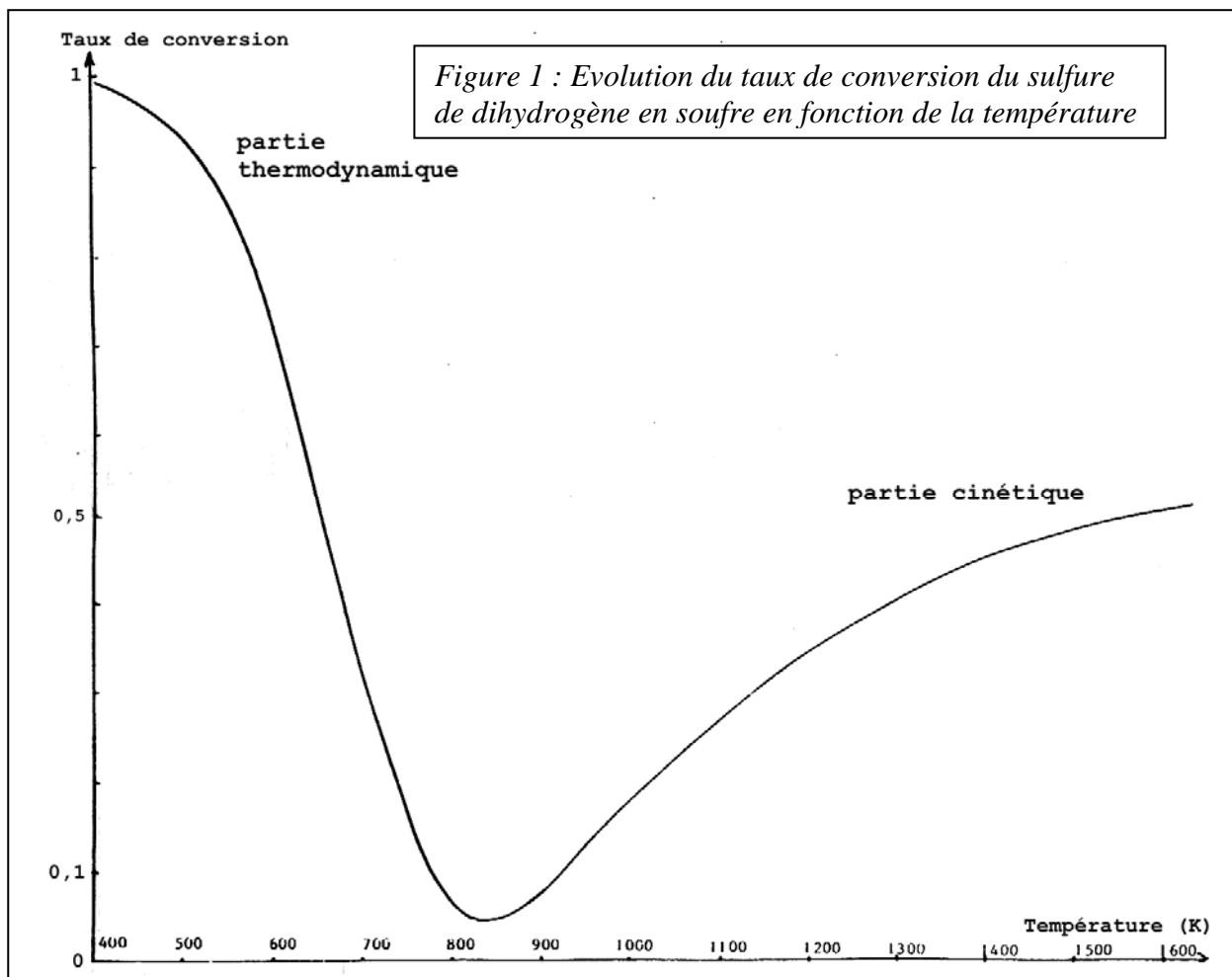
un minimum provient des équilibres de conversion particuliers à chaque espèce moléculaire du soufre.

Il apparaît donc 2 régions intéressantes :

- en dessous de 700 K environ, où l'on peut atteindre des taux de conversion élevés mais où la transformation est plus lente : elle est intitulée « partie thermodynamique » ;
- au-dessus de 700 K environ, où la transformation est plus rapide mais où les taux de conversion sont limités : elle est intitulée « partie cinétique ».

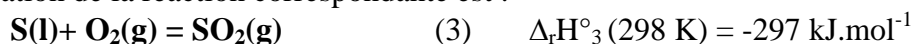
1.5.1. Justifier qualitativement l'emploi des termes "partie thermodynamique" et "partie cinétique" figurant sur cette courbe.

1.5.2. Justifier le choix industriel des conditions expérimentales.



2. Du soufre au dioxyde de soufre

Le soufre liquide subit une combustion dans de l'air sec en excès, à une température voisine de 1000°C. L'équation de la réaction correspondante est :



Le dioxyde de soufre est un des principaux polluants atmosphériques responsables de l'acidification des pluies par formation d'acide sulfureux H_2SO_3 . Il est donc nécessaire de traiter les effluents gazeux et de contrôler la teneur en dioxyde de soufre résiduaire à proximité des sites de production.

La norme européenne conforme aux recommandations de l'O.M.S. (Organisation Mondiale de la Santé) prévoit 3 seuils d'alerte:

- 500 μg par m^3 pendant 10 minutes ;
- 125 μg par m^3 pendant 24 heures ;
- 50 μg par m^3 en moyenne annuelle.

Un capteur pompe de l'air atmosphérique qui, après avoir été filtré pour être dépoussiéré, est envoyé dans un piège à dioxyde de soufre contenant de l'eau distillée.

Le piège contient un volume d'essai $E = 200 \text{ mL}$ d'eau distillée, l'opération est interrompue lorsqu'on a pompé $2,00 \text{ m}^3$ d'air.

Un contrôle du pH de la solution incolore obtenue donne une valeur voisine de 4,4.

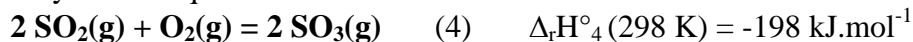
On dose la solution aqueuse obtenue par une solution de permanganate de potassium de concentration molaire $C_0 = 2,50 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

L'équivalence est obtenue pour un volume versé V_E égal à 12,5 mL

- 2.1.** Indiquer, en justifiant la réponse fournie, sous quelle forme se trouve majoritairement l'élément soufre en solution avant le dosage. On appellera par la suite C la concentration molaire de cette espèce.
- 2.2.** Ecrire les demi-équations redox puis l'équation de la réaction mise en jeu au cours du dosage.
- 2.3.** Comment repère-t-on l'équivalence de ce dosage?
- 2.4.** Etablir l'expression littérale donnant la concentration molaire C en fonction de C_0 , E et V_E . Déterminer la valeur numérique de cette concentration C .
- 2.5.** En supposant que tout le dioxyde de soufre contenu dans l'échantillon d'air s'est dissous dans l'eau et a été dosé, déterminer la teneur en dioxyde de soufre dans l'air.
- 2.6.** Comparer cette valeur au seuil d'alerte sur 24 heures.

3. Du dioxyde de soufre au trioxyde de soufre

Le dioxyde de soufre est oxydé par le dioxygène de l'air à une température voisine de 430 °C , en présence d'un catalyseur. L'équation de la réaction est la suivante :



On supposera que l'enthalpie standard de cette réaction varie peu avec la température.

- 3.1. Quelle serait l'influence sur cet équilibre d'une augmentation de température à pression constante (la réponse devra être justifiée)? Pourquoi faut-il utiliser un catalyseur pour cette réaction ?
- 3.2. Quelle serait l'influence sur cet équilibre d'une augmentation de pression à température constante ? Justifier.
- 3.3. La transformation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre est effectuée par un "procédé de contact" que l'on peut schématiser ainsi, **la pression totale étant maintenue égale à 1 bar, un mélange stoechiométrique** de dioxyde de soufre et de dioxygène est introduit dans plusieurs réacteurs successifs en présence d'un catalyseur à base de pentaoxyde de divanadium V_2O_5 .

On appelle ρ le taux de conversion de SO_2 c'est à dire le rapport de la quantité (en mol) de SO_2 ayant réagi sur la quantité initiale de SO_2 .

Dans le premier réacteur, la température est voisine de 600 °C et $\rho = 0,60$.

Dans le second réacteur, la température est voisine de 430 °C et $\rho = 0,90$.

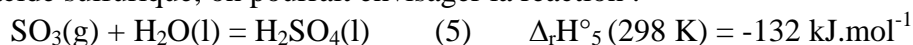
On peut ainsi utiliser 4 à 5 lits de catalyseurs en série afin d'obtenir un taux de conversion de final de 98%.

Dans la suite de la question, on s'intéressera uniquement au premier réacteur.

- 3.3.1. En notant n_o la quantité initiale (en mol) de dioxyde de soufre, construire un tableau d'avancement donnant les quantités de matière de SO_2 , O_2 et SO_3 ainsi que la quantité totale n_T de gaz (en mol) à l'état initial et à l'équilibre en fonction de n_o et de l'avancement ξ , puis en fonction de n_o et du taux de conversion ρ de SO_2 .
- 3.3.2. Donner l'expression de la constante d'équilibre K° en fonction des pressions partielles des différents gaz et de la pression de référence P° .
- 3.3.3. Exprimer les pressions partielles des différents gaz en fonction des quantités de matière de chaque gaz à l'équilibre $n(\text{SO}_2)$, $n(\text{O}_2)$, $n(\text{SO}_3)$ et de la quantité totale de gaz à l'équilibre n_T et de la pression totale P_T , puis en fonction du taux de conversion ρ et de la pression totale P_T .
- 3.3.4. En déduire l'expression de K° en fonction de du taux de conversion ρ , de la pression totale P_T et de la pression de référence P° puis calculer la valeur numérique de K° à 600 °C.
- 3.3.5. En réalité la transformation s'effectue dans les conditions de température et de pression indiquées, toujours dans les proportions stoechiométriques mais avec de l'air au lieu du dioxygène pur.
Pour étudier l'influence sur cet équilibre de l'utilisation d'air au lieu du dioxygène pur, on peut considérer que l'on ajoute au mélange gazeux à l'équilibre contenant n_T mol de gaz , une quantité n_I de diazote, la quantité totale de gaz devenant alors $n_T + n_I$.
 - 3.3.5.1. Par analogie avec l'étude du sens d'évolution d'un système étudié en classe de première, exprimer le quotient de réaction $Q_{r,i}$ juste après avoir ajouté le diazote au mélange à l'équilibre, en fonction de $n(\text{SO}_2)$, $n(\text{O}_2)$, $n(\text{SO}_3)$, n_T , n_I , P_T et P° ($n(\text{SO}_2)$, $n(\text{O}_2)$, $n(\text{SO}_3)$, n_T représentant les quantités de matière à l'équilibre).
 - 3.3.5.2. Comparer $Q_{r,i}$ et K° et en déduire l'influence de l'introduction de diazote sur l'évolution du système.
- 3.3.6. Comment peut-on expliquer le choix industriel ?

4. Du trioxyde de soufre à l'acide sulfurique

Pour former l'acide sulfurique, on pourrait envisager la réaction :



- 4.1. Donner, en justifiant les réponses, le schéma de Lewis et la géométrie, d'après la théorie de Gillespie (ou méthode VSEPR Valence Shell Electron Pair Repulsion) des molécules de trioxyde de soufre SO_3 (l'atome de soufre est l'atome central) et d' H_2O .
- 4.2. A partir des schémas de Lewis de SO_3 et H_2O , justifier la possibilité de former la molécule H_2SO_4 . Donner le schéma de Lewis de la molécule d'acide sulfurique.
- 4.3. En réalité, cette méthode d'obtention de l'acide sulfurique n'est pas utilisée industriellement car on obtient un brouillard difficile à condenser. Proposer une interprétation qualitative à ce phénomène.
- 4.4. On dissout en réalité le trioxyde de soufre dans des solutions d'acide sulfurique concentré (98,5%) et l'on obtient des oléums. Les acides dilués qui seront commercialisés (teneur en acide sulfurique de 78 à 98,5 %) sont préparés par dilution.

Certains de ces oléums contiennent des molécules d'acide disulfurique $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ se formant comme suit :



Proposer une formule de Lewis pour cette molécule sachant qu'elle contient une chaîne "Soufre-Oxygène-Soufre ».