
Données : masse molaire (g/mol) : H = 1 ; O = 16 ; S = 32 . Volume molaire $V_m = 22,4$ litres

I- ETUDE DU DIAGRAMME BINAIRE SOLIDE-LIQUIDE $SO_3-H_2SO_4$ (10 points) :

On souhaite construire et exploiter le diagramme binaire solide-liquide du système $SO_3-H_2SO_4$. On présente ci-après (page 2) les courbes d'analyse thermique de refroidissement isobare (1 atm) permettant de suivre l'évolution de la température de différents mélanges de fractions massiques W_{SO_3} , indiquées à côté de la courbe correspondante.

Les valeurs numériques sur les paliers représentent les longueurs en mm.

Q-a- Construire sur la figure 1 (page 2) le diagramme de phases du système binaire solide-liquide $SO_3-H_2SO_4$.

Q-b- Indiquer sur figure 1 la nature des phases présentes dans tous les domaines du diagramme.

Q-c- Tracer sur la figure 1 les triangles de Tamman des différents paliers invariants.

Q1- Donner la formule chimique du Composé Défini (CD).

Q2- Quelle est la température et la nature de fusion du Composé Défini ?

Q3- Donner la composition massique de l'eutectique le plus riche en H_2SO_4

Q4- Donner la nature de miscibilité des phases solides présentes dans ce diagramme.

Un mélange M, constitué de $n_1 = 4$ moles de SO_3 et $n_2 = 1$ mole de H_2SO_4 , est maintenu en équilibre à une température constante T.

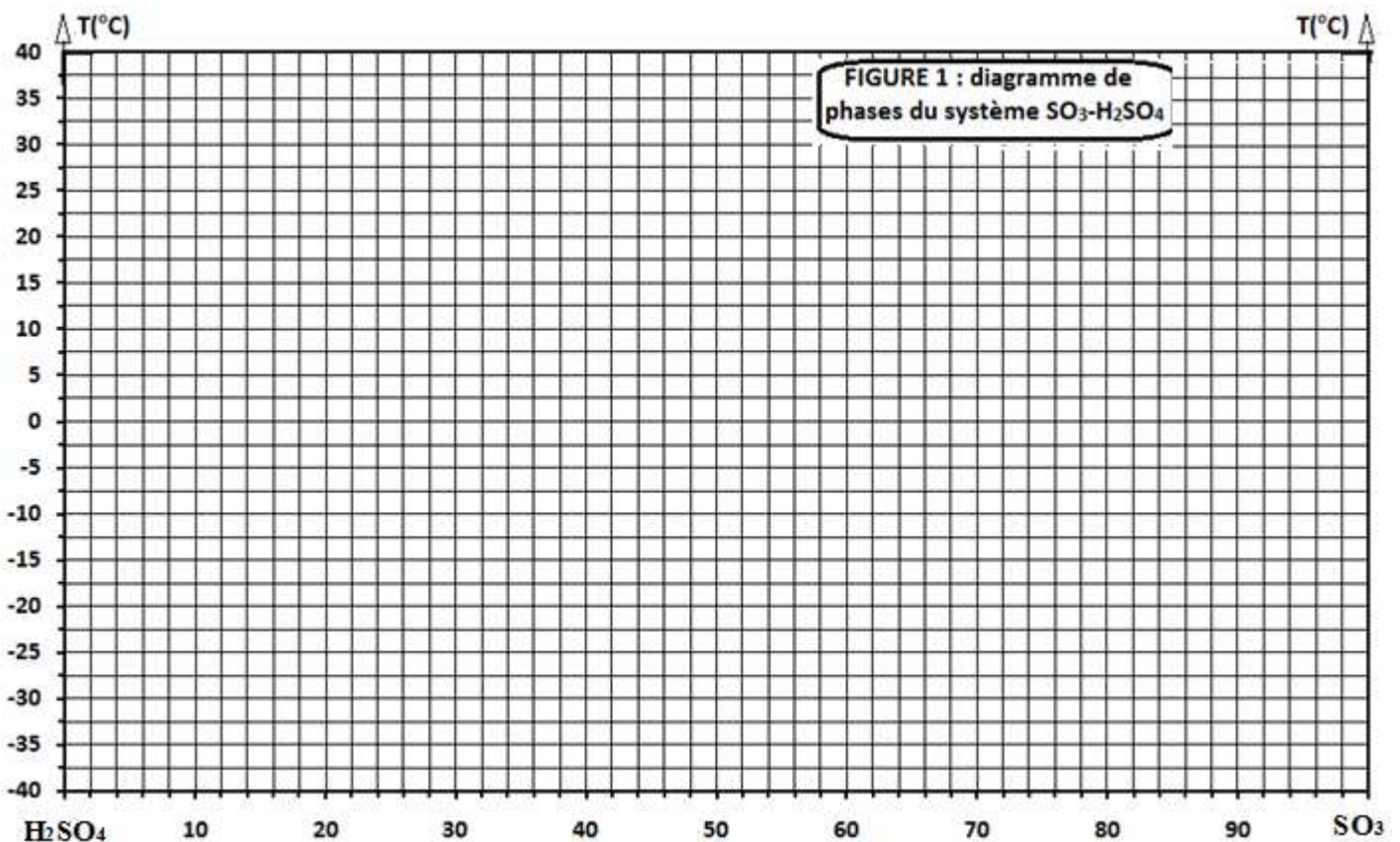
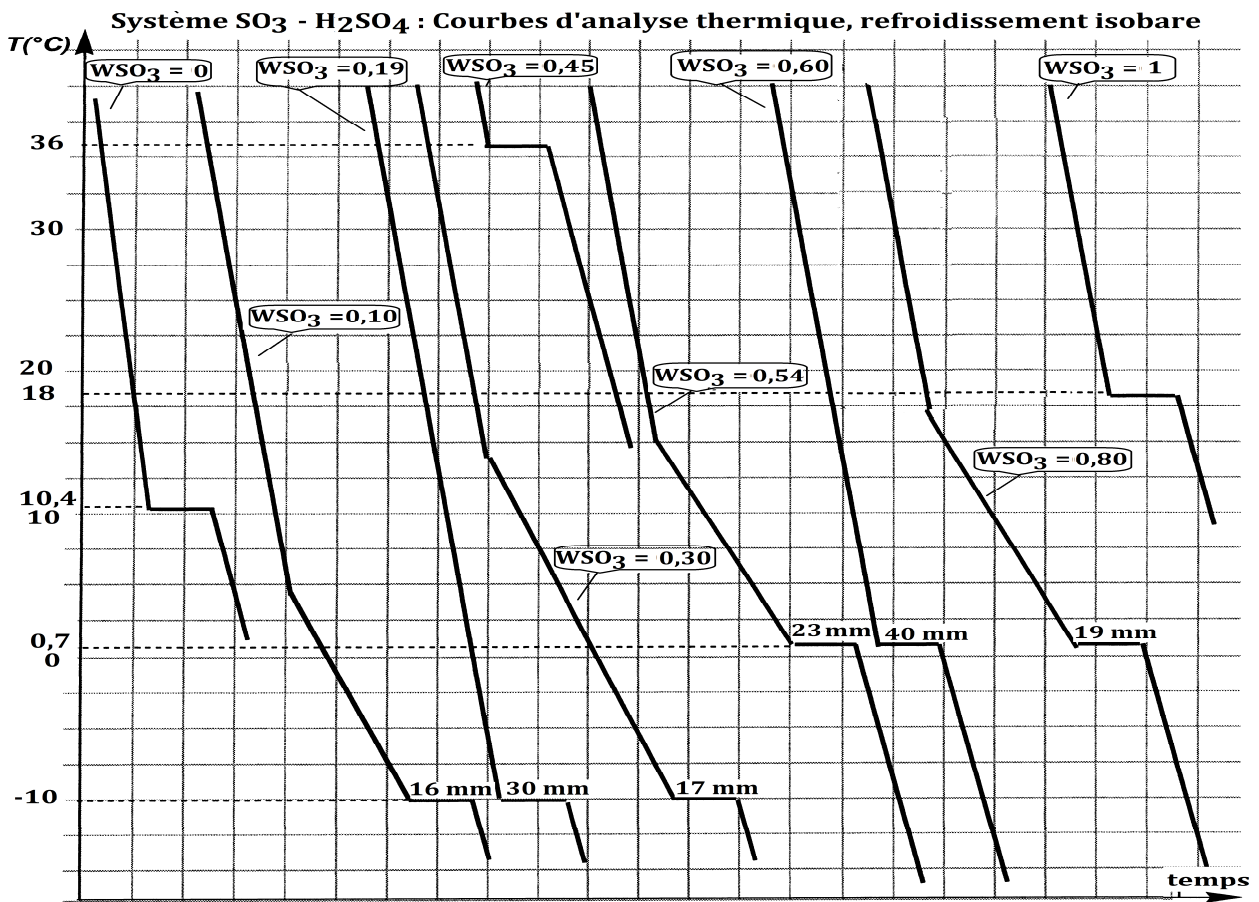
Q5- A quelle température T doit-on maintenir ce mélange pour que la composition du liquide soit égale à 35 % en H_2SO_4 ?

Q6- Quelle est la phase solide en équilibre avec ce liquide à cette température T ?

Q7- Quelle est la masse de cette phase solide en équilibre avec ce liquide à la température T ?

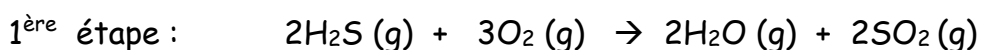
Q7-a Quel composé faut-il ajouter au mélange initial M maintenu à la température T pour obtenir une solution saturée en H_2SO_4 ?

Q8- Calculer la masse du composé à ajouter au mélange initial M maintenu à la température T pour obtenir une solution saturée en H_2SO_4



II- CHIMIE DESCRIPTIVE (10 points) :

Le soufre est préparé, à haute température, à l'état liquide, à partir du sulfure d'hydrogène par oxydation. C'est le procédé de Claus qui consiste en deux étapes successives :



Q9- Donner la réaction qui a lieu au cours de la 2^{ème} étape sachant qu'aucun autre réactif n'est introduit.

Q9-a- Donner la réaction bilan de ces deux réactions.

On considère un mélange contenant : 1,5 mol O₂ et n mol H₂S.

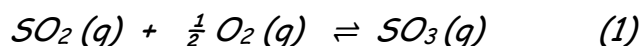
Q10- Déterminer n pour que le mélange soit stœchiométrique.

Q11- Calculer la masse de soufre produite.

L'obtention du dioxyde SO₂ se fait par combustion du soufre. Le soufre est pulvérisé dans une chambre de combustion avec de l'air en excès. On considère que l'air est constitué de 20% d'O₂ et de 80% de N₂ (% volumique). La réaction de combustion est totale. Un atelier traite, en continu, une quantité de 5 tonnes de soufre par jour.

Q12- Calculer le débit minimum horaire d'air, exprimé en m³/heure, ramené dans les conditions normales de température et de pression, nécessaire à la chambre de combustion pour que tout le soufre soit transformé en SO₂.

La réaction de conversion de SO₂ en SO₃ est une réaction équilibrée :



Elle nécessite l'utilisation d'un catalyseur.

Q13- Quel est le catalyseur employé ?

Le trioxyde de soufre est ensuite dirigé vers un absorbeur qui est alimenté en acide sulfurique. On obtient alors un mélange binaire (SO₃;H₂SO₄) appelé oléum. On dissout, avec les précautions nécessaires, un échantillon de 10,012 g d'oléum dans de l'eau afin d'obtenir 1 litre d'une solution d'acide sulfurique de concentration molaire de 0,1065 mol/L.

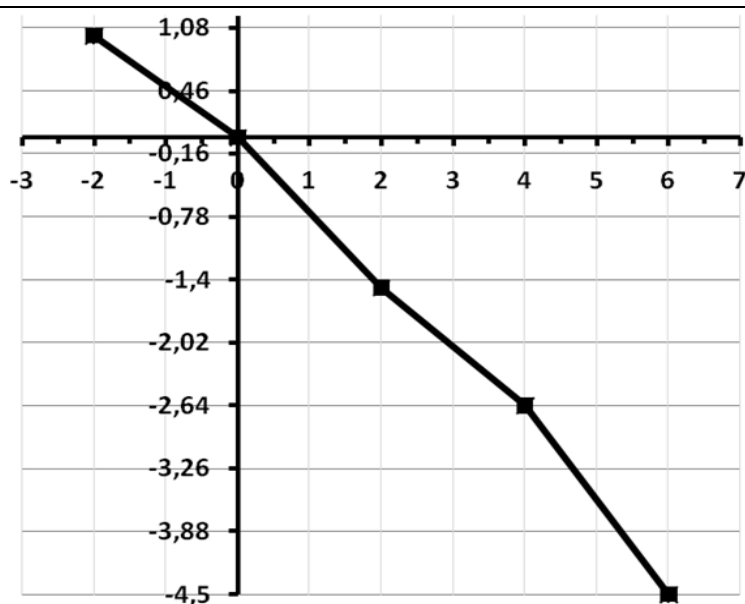
Q13a- Calculer la composition pondérale de cet oléum (équations et résultats seulement).

La figure ci-contre représente le diagramme de Frost du soufre à pH = 14 en considérant les espèces suivantes : S , S²⁻ , S₂O₃²⁻ , SO₄²⁻ et S_xO_y²⁻

Q14- Quel est l'espèce la moins stable thermodynamiquement en solution à pH = 14 ?

Q14-a- Discuter de la stabilité du soufre.

Q14-b- Déterminer la formule exacte de l'ion S_xO_y²⁻.



Q15- Calculer le potentiel standard, à pH = 14, du couple formé par les espèces S et S_xO_y²⁻.

Q15-a- Donner la réaction thermodynamiquement possible mettant en jeu les espèces suivantes : S_xO_y²⁻, SO₄²⁻ et S₂O₃²⁻.