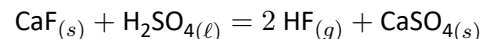


Synthèse de l'acide fluorhydrique

L'acide fluorhydrique est obtenu industriellement par réaction du difluorure de calcium solide avec l'acide sulfurique liquide pur. La réaction d'obtention de l'acide fluorhydrique peut s'écrire :



On introduit dans un four cylindrique (20 m de longueur et 3 m de diamètre, volume V_0) 220 kg de difluorure de calcium et 280 kg d'acide sulfurique. Le contenu du four (air et réactifs) est porté à la température $T_0 = 573 \text{ K}$ sous $P_0 = 1 \text{ bar}$ avant que la réaction ne démarre. Le four est maintenu à cette même température par un chauffage externe. On admet que dans ces conditions la transformation est totale.

Données : à 298 K

- Enthalpie standard de formation en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- Capacité thermique molaire standard à pression constante en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- Masse molaire en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

Entité	$\text{CaF}_{2(s)}$	$\text{H}_2\text{SO}_{4(\ell)}$	$\text{HF}_{(g)}$	$\text{CaSO}_{4(s)}$
$\Delta_f H^\circ$	-1228,0	-814,0	-271,1	-1430,0
C_p°	67,0	138,9	29,1	100,0
M	78,1	98,0	20,0	136,0

- 1) Déterminer le transfert thermique reçu par les réactifs pour les chauffer de 298 K à 573 K.
- 2) Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction à 298 K. Dans la suite, on approximera la valeur de l'enthalpie standard de réaction à 573 K à celle calculée à 298 K. Comment se nomme cette approximation ?
- 3) Déterminer la masse des liquides et solides présents dans l'état final.
- 4) Déterminer la pression finale P_f dans le réacteur. On pourra négliger le volume des phases condensées devant celui de la phase gazeuse.
- 5) Déterminer le transfert thermique Q_c que doit fournir au système réactionnel pour que la transformation soit isotherme, en fonction de ξ_f (avancement final de la transformation), $\Delta_r H^\circ$, V_0 , P_0 et P_f .
- 6) Pourrait-on se passer de chauffage externe ?



Correction

1) Les deux réactifs sont des phases condensées, on peut donc supposer leur capacité thermique constante. Ainsi,

$$\Delta H = Q = \left[n_{\text{CaF}_2} C_{p,\text{CaF}_2}^\circ + n_{\text{H}_2\text{SO}_4} C_{p,\text{H}_2\text{SO}_4}^\circ \right] (573 - 298) \quad \text{avec : } n = \frac{m}{M}$$

On obtient :

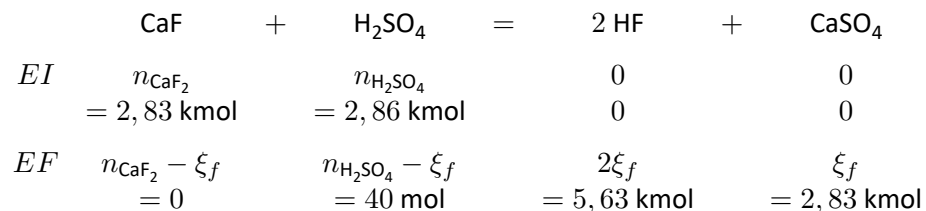
$$Q = 1,6 \cdot 10^8 \text{ J}$$

2) D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H_{\text{HF}}^\circ + \Delta_f H_{\text{CaSO}_4}^\circ - \Delta_f H_{\text{CaF}_2}^\circ - \Delta_f H_{\text{H}_2\text{SO}_4}^\circ = 69,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Il s'agit de l'approximation d'Ellingham.

3) Le bilan de matière de la transformation est le suivant :



Cela correspond à des masses :

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3,92 \text{ kg} \quad \text{et} \quad m_{\text{CaSO}_4} = 383 \text{ kg}$$

4) La pression finale se déduit de l'équation d'état des gaz parfaits,

$$P_f = \frac{(n_{\text{HF}} + n_{\text{air}}) RT_0}{V_0} \quad \text{avec : } n_{\text{air}} = \frac{P_0 V_0}{RT_0}$$

Donc :

$$P_f = P_0 + \frac{n_{\text{HF}} RT_0}{V_0} = 2,9 \text{ bar}$$

5) La transformation est isochore mais pas isobare : on ne peut donc pas procéder directement à un bilan d'enthalpie, il faut raisonner en termes d'énergie interne. D'après le premier principe,

$$\Delta U = Q_c = \Delta(H - V_0 P) \quad \text{avec : } \Delta H = \xi_f \Delta_r H^\circ$$

Ainsi :

$$Q_c = \xi_f \Delta_r H^\circ - V_0 (P_f - P_0) = 2,0 \cdot 10^8 \text{ J}$$

6) Non : la réaction est endothermique ($\Delta_r H^\circ > 0$), donc le milieu réactionnel refroidirait, ce qui ralentirait la transformation.