

Tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température pour un système siège d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction

Q1. Taux d'avancement

1a. Le taux d'avancement est une grandeur définie **pour une réaction** selon :

$$\tau = \frac{\xi}{\xi_{max}}$$

ξ : avancement de la réaction dans l'état considéré et ξ_{max} sa valeur maximale .

Le taux de conversion d'un réactif est une grandeur définie pour ce réactif selon

$$\tau_i = \frac{\text{quantité de réactif transformé}}{\text{quantité de réactif initiale}} = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}}$$

n_{i0} : quantité de matière initiale du réactif i

n_i : quantité de matière du réactif i

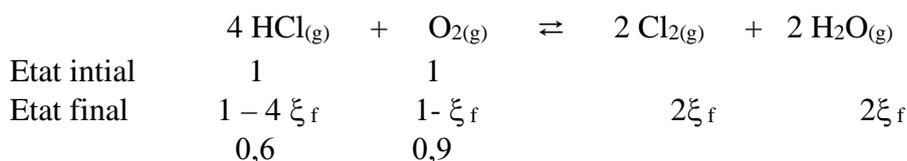
En notant ν_i le coefficient stoechiométrique du réactif i , on a $n_i = n_{i0} - \nu_i \xi$, on en déduit

$$\tau_i = \frac{\nu_i \xi}{n_{i0}} \quad \text{ou} \quad \boxed{n_i = n_{i0} (1 - \tau_i)}$$

Si le réactif i est le réactif limitant , on a par ailleurs : $\xi_{max} = \frac{n_{i0}}{\nu_i}$. Par conséquent : $\tau = \frac{\xi \nu_i}{n_{i0}} = \tau_i$

Le taux de conversion s'identifie au taux d'avancement pour le (ou les) réactif(s) limitant .

1b. Soit ξ_f l'avancement de réaction dans l'état final considéré , on peut dresser le bilan de matière suivant :



Taux de conversion : $\tau_{HCl} = \frac{1-0,6}{1} = 0,4$, $\tau_{O_2} = \frac{1-0,9}{1} = 0,1$

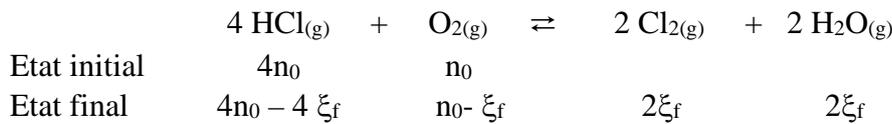
D'autre part $1 - 4 \xi_f = 0,6$ ou $1 - \xi_f = 0,9$: $\xi_f = 0,1$

Valeur maximale de l'avancement : $\xi_{max} = 0,25$; HCl est ici le réactif limitant

Conclusion : $\tau = 0,4$ ou 40 % $\tau_{HCl} = 0,4$ ou 40% et $\tau_{O_2} = 0,1$ ou 10 %
 $\tau = \tau_{HCl}$

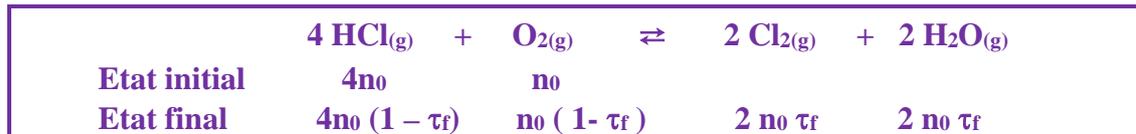
1c. Conditions industrielles : réactifs introduits en proportions stoechiométriques (ils sont tous les 2 limitant simultanément)

Bilans de matière



Alors : $\tau_{\text{HCl}} = \frac{4\xi_f}{4n_0} = \frac{\xi_f}{n_0} = \tau_{\text{O}_2}$; $\xi_{\text{max}} = n_0$ et $\tau_f = \frac{\xi_f}{n_0}$: $\tau_{\text{HCl}} = \tau_{\text{O}_2} = \tau_f$

Soit



Q2. Constante d'équilibre :

2a. A partir des données fournies :

$$K_1^\circ = \exp(-\Delta_r G_1^\circ / RT_1) \quad \text{avec} \quad T_1 = 298 \text{ K} \quad \text{et} \quad \Delta_r G_1^\circ = \Delta_r G^\circ(T_1)$$

$$\Delta_r G^\circ(T_1) = \Delta_r H^\circ(T_1) - T_1 \Delta_r S^\circ(T_1)$$

$$\Delta_r H^\circ(T_1) = \sum \bar{\nu}_i \Delta_f H_i^\circ(T_1) \quad \Delta_r S^\circ(T_1) = \sum \bar{\nu}_i S_i^\circ(T_1)$$

A.N. $\Delta_r H^\circ(T_1) = -112,4 \text{ kJmol}^{-1}$ $\Delta_r S^\circ(T_1) = -129,1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ $\Delta_r G^\circ(T_1) = -73,9 \text{ kJmol}^{-1}$

$K_1^\circ = 9,9 \cdot 10^{12}$

2b. **Relation de Van't Hoff** : $\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$

Hypothèse : $\Delta_r H^\circ(T)$ indépendant de T (au moins sur l'intervalle de températures considéré)

$$\Delta_r H^\circ(T) \approx \Delta_r H^\circ(T_1) = -112,4 \text{ kJmol}^{-1} \quad \text{noté simplement } \Delta_r H^\circ$$

Par intégration de la relation de Van't Hoff :

$$\boxed{\ln K^\circ(T) - \ln K^\circ(T_1) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right)} \quad \text{ou} \quad \boxed{\ln K^\circ(T) = A - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}}$$

$$A = \ln K^\circ(T_1) + \frac{\Delta_r H^\circ}{RT_1}$$

2c. Expression de la constante d'équilibre

■ Loi d'action des masses ou relation de Guldberg et Waage $K^\circ = Q_{\text{req}}$

■ Le mélange réactionnel est assimilé à un mélange idéal de gaz parfaits : pour chacun d'eux , l'activité

s'exprime selon $a_i = \frac{P_i}{P^\circ} = \frac{x_i P}{P^\circ} = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \frac{P}{P^\circ}$

■ En utilisant le bilan de matière dressé à la question 1c , $n_{\text{tot}} = n_0 (5 - \tau)$

$$K^\circ = \frac{(P_{\text{Cl}_2})^2 (P_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(P_{\text{HCl}})^4 (P_{\text{O}_2})} = \frac{(n_{\text{Cl}_2})^2 (n_{\text{H}_2\text{O}})^2 n_{\text{tot}} P^\circ}{(n_{\text{HCl}})^4 (n_{\text{O}_2}) P}$$

$$\boxed{K^\circ = \frac{\tau^4 (5 - \tau)}{16 (1 - \tau)^4} \frac{P^\circ}{P}}$$

Q3. Le taux d'avancement final à l'équilibre est déterminé en résolvant l'équation $K^\circ = Q_r(\tau)$, la valeur de K° dépendant de T .

Soit

① Introduire T comme variable et préciser l'intervalle de températures considéré

↳ Tableau numpy : $T = \text{np.linspace}(298, 1000, 100)$

② Pour chaque valeur de T , déterminer la valeur de K°

↳ Préciser les données : $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ / Calculer la valeur de $K^\circ_1 = K^\circ(298\text{K})$

↳ Créer une fonction F_1 (expression établie à la question 2b)

↳ Créer un tableau $Y1$ des valeurs de K° en fonction de T

Tracer la courbe $K^\circ(T)$ ou $Y1(T)$

③ Pour chaque valeur de K° , résoudre l'équation $K^\circ = Q_r$

► On choisit ici d'utiliser l'outil bisect pour résoudre cette équation

↳ Charger la fonction bisect

↳ Définir une fonction une fonction F_2 à deux variables (Taux d'avancement et température)

(la pression P est ici fixée au préalable)

$$F_2(x, t) = F_1(t) - Q_r(x)$$

Pour la résolution avec bisect, la température sera considérée comme argument

↳ Créer un tableau $Y2$ des valeurs de τ en fonction de T

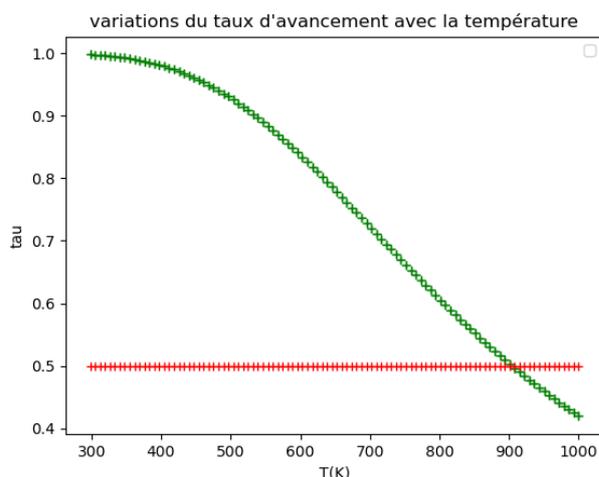
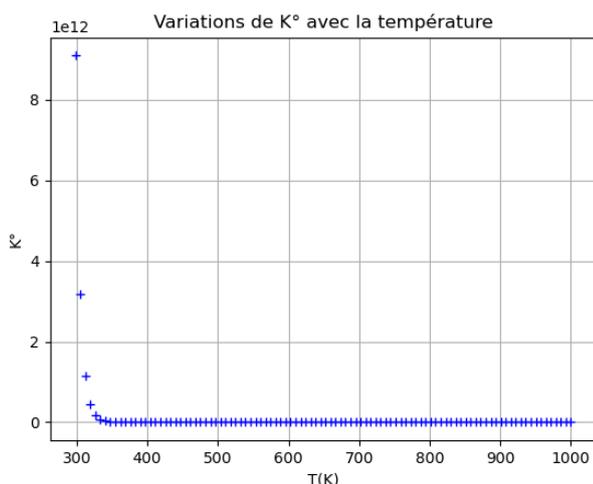
$Y2 = \text{np.zeros}(100)$

la taille de $Y2$ doit être identique à celle de T

$Y2[i] = \text{valeur du taux d'avancement pour } t = T[i]$

↳ Tracer la courbe $\tau(T)$ ou $Y2(T)$

Q4. Les graphes obtenus sont indiqués ci-dessous :



Q5. Exploitation des graphes

5a. On observe une forte décroissance de K° lorsque T augmente : d'un point de vue purement thermodynamique on a tout intérêt à travailler à basse température.

Le choix industriel de travailler entre 700 et 900K relève sûrement de considérations cinétiques.

5b Pour garder une valeur du taux d'avancement acceptable (pas inférieure à 50%), il faut

$$T < 900 \text{ K}$$

Q6 . Influence de la pression :

6a. La réponse à la question suppose un calcul du nombre de degrés de liberté ..

paramètres intensifs : T , P , 4 fractions molaires

$$N = 6$$

relations entre ces paramètres :

relations générales : $\sum x_i = 1$, $K^\circ(T) = Q_r(x_i)$

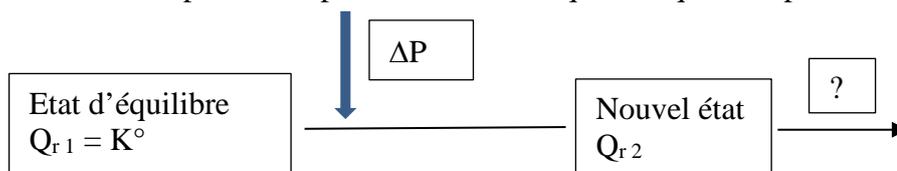
$$R = 4$$

relations spécifiques $x_{HCl} = 4 x_{O_2}$ et $x_{Cl_2} = x_{H_2O}$

Nombres de degrés de liberté $N-R = 2$

Si on fixe la température il reste un degré de liberté : **la pression peut être fixée indépendamment de T** .

6b. Pour une modification de pression à partir d'un état d'équilibre que l'on peut schématiser selon



La condition d'évolution s'écrit $\Delta_r G_2 d\xi < 0$ avec $\Delta_r G_2 = RT \ln \left(\frac{Q_{r2}}{K^\circ} \right)$

Soit $\Delta_r G_2 = RT \ln \left(\frac{Q_{r2}}{Q_{r1}} \right)$ et d'après la question 2c : $Q_r = \frac{(P_{Cl_2})^2 (P_{H_2O})^2}{(P_{HCl})^4 (P_{O_2})} = \frac{(n_{Cl_2})^2 (n_{H_2O})^2 n_{tot} P^\circ}{(n_{HCl})^4 (n_{O_2}) P}$

La pression étant la seule grandeur qui varie de l'état 1 à l'état 2 : $\Delta_r G_2 = RT \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$

Si on augmente la pression ($P_2 > P_1$) : $\Delta_r G_2 < 0$ et par conséquent le système évolue dans le sens $d\xi > 0$, c'est-à-dire dans le sens d'une augmentation du taux d'avancement.

Conclusion : la réaction est favorisée par une augmentation de pression .

6c. Pour illustrer l'influence de la pression , une première possibilité est de créer autant de fonctions du type F2 que de valeurs de P et d'entrer dans l'expression de cette fonction la valeur de P .

Une autre méthode consiste à considérer directement la pression comme une nouvelle variable et de créer alors une fonction F3 à trois variables $F3(x, t, P)$ et d'introduire les valeurs de la pression comme des arguments de F3 lors de la résolution de l'équation avec bisect .

