Capacité numérique – Thermo 2

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

Etude du procédé Deacon

En présence d'un catalyseur à base de sulfate ou de chlorure de cuivre déposé sur de la pierre ponce, le dichlore peut être préparé vers 800 K par oxydation du chlorure d'hydrogène selon l'équilibre de Deacon :

$$4HCl_{(g)} + O_{2(g)} = 2Cl_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$$

Industriellement la synthèse est réalisée à température et pression constantes à partir d'un mélange des réactifs en proportions stoechiométriques .

L'équilibre de Deacon étant renversable, on cherche à optimiser la température pour que le taux d'avancement final τ soit de l'ordre de 0,5 .

<u>Données :</u>

- Constante des gaz parfaits R : 8,314 kJ mol^{-1}
- Grandeurs thermodynamiques standard à à 298 K

espèces	$HCl_{(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$Cl_{2(g)}$	$O_{2(g)}$
$\Delta_fH°$ ($kJmol^{-1}$)	- 92,8	-241,8		
Sm° ($JK^{-1}mol^{-1)}$	186,9	33,6	223,1	205,1

- Pression totale à laquelle la réaction est réalisée : P = 1 bar .

Q1.***Taux d'avancement***

1a.Rappeler la relation de définition du taux d'avancement et du taux de conversion d'un réactif . Dans quel cas ces deux grandeurs ont-elles la même valeur ?

1b .Exemple d'application : on suppose qu'au cours d'un essai , initialement on introduit dans le réacteur un mélange de 1 mole de HCl et de 1 mole de O_2. A l'état final , les quantités de matière respectives de HCl et O_2 sont 0,6 mol et 0,9 mol. Déterminer dans cet état final le taux d'avancement , le taux de conversion de HCl et le taux de conversion de O_2 .

1c. Dans toute la suite , on se place dans les conditions industrielles ; établir le bilan de matière dans l'état final en fonction du taux d'avancement final τ_f .

Q2. Constante d'équilibre

2a.Déterminer la valeur de la constante d'équilibre à 298K , $K_1°$

2b.En utilisant la relation de Van't Hoff et moyennant une hypothèse à préciser , établir l'expression littérale de la constante d'équilibre en fonction de la température K°(T)

2c. Etablir l'expression littérale de la constante d'équilibre en fonction de la pression totale P fixée et du taux d'avancement à l'équilibre τ dans le cadre des conditions industrielles retenues.

Q3. Présenter sous forme d'organigramme la démarche permettant de tracer le graphe illustrant les variations du taux d'avancement final en fonction de la température (on suppose que l'état final est un état d'équilibre).

►***Pour résoudre une équation du type f (x) = 0 , la méthode imposée ici est d'utiliser la fonction bisect*** : ***cf annexe.***

Q4. Compléter le script Python afin d'obtenir

a) le graphe illustrant les variations de K° en fonction de T .

b) le graphe décrit à la question Q3

Q5. Exploitation des graphes

5a. Commenter l'évolution de K° en fonction de T . Expliquer pourquoi lors de la synthèse industrielle, la température choisie est comprise entre $700\ K$ et $900\ K$.

5b. Déterminer la température pour laquelle $\tau = 0,5$ et déterminer le taux d'avancement pour T compris $700\ K$ et $900\ K$.

Q6. Influence de la pression

6a. La pression totale peut elle être fixée indépendamment de la température ?

6b. Prévoir l'influence d'une augmentation de la pression totale sur la valeur du taux d'avancement à l'équilibre , commenter le choix industriel de pression

6c. Indiquer comment utiliser et compléter le script Python précédent pour tracer l'évolution du taux d'avancement en fonction de la température pour 2 pressions différentes et le faire pour P = 1 bar et P = 10 bars .

Annexe : résolution d'une équation à l'aide de la fonction bisect

▪La fonction bisect doit être chargée à partir du module scipy.optimize :

Chargement du module : from scipy.optimize **import** bisect

▪Cette méthode de résolution numérique concerne une équation du type f (x) = 0 , il faut préciser les bornes de l'intervalle [a,b] dans lequel on cherche la solution .

▪*Utilisation de bisect*

① *Définir la fonction f*

② *Introduire la fonction bisect sachant qu'elle renvoie un nombre ,*

les paramètres d'entrée de la fonction bisect sont la fonction f , les bornes de l'intervalle

solution = bisect (f,a,b)

▪*Exemple : pH d'une solution d'acide éthanoïque de concnetration C = 0,01 molL^{-1}*

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.optimize import bisect
#Données
pKa= 4.8
C=0.01 #concentration initiale en mol/L
Ka= 10**(-pKa)
#equation vérifiée par x = [H3O+] écrite sous la forme f(x)=0
def f(x):
    return(Ka*(C-x)-x**2)
#résolution avec bisect
solution = bisect(f, 0,14)
#Valeur du pH
pH= -np.log10(solution)
```

▪La fonction bisect peut être utilisée si la fonction f dépend non seulement de la variable x mais aussi de paramètres*. Ces paramètres doivent être précisés dans la syntaxe sous forme « d'arguments »*

solution = bisect (f,a ,b, args=(…))

```
#pH d'une solution d'acide éthanoïque
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.optimize import bisect
#Données
pKa= 4.8
Ka= 10**(-pKa)
#equation vérifiée par x = [H3O+] écrite sous la forme f(x)=0
def f(x,C):
return(Ka*(C-x)-x**2)
#résolution avec bisect
solution = bisect(f, 0,14,args=(0.01))
```