

CAPACITÉ NUMÉRIQUE

CORRIGÉ

Capacité numérique : 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.

1. Taux d'avancement, noté τ : $\tau = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$ Taux de conversion d'un réactif A, noté τ_A : $\tau_A = \frac{n_{A,\text{cons}}}{n_{A,0}}$

avec $n_{A,\text{cons}}$ le nombre de mol de A consommé, i.e. ayant réagi, et $n_{A,0}$ le nombre de mol de A initial.

Ces deux grandeurs ont même valeur lorsque **A est le réactif en défaut**.

2. Tableau d'avancement, en notant $n_0 = 1$ mol (pour ne pas mélanger expressions littérales et valeurs numériques) ; on a alors :

	4 HCl _(g)	+	O _{2(g)}	=	2 Cl _{2(g)}	+	2 H ₂ O _(g)	n _{Tg}
E.I.	n_0		n_0		0		0	2 n_0
E.F.	$n_0 - 4 \xi$		$n_0 - \xi$		2 ξ		2 ξ	2 $n_0 - \xi$

Ici, HCl_(g) est le réactif en défaut ; alors $\xi_{\max} = n_0/4 = 0,25$ mol.

D'autre part, $n_{\text{HCl},f} = n_0 - 4 \xi = 0,6 n_0$; on en déduit $\xi = 0,1 n_0 = 0,1$ mol.

$$\text{Ainsi : } \tau = \frac{\xi}{\xi_{\max}} = \frac{0,1}{0,25} = 0,4 = 40 \% \quad \tau_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl,cons}}}{n_{\text{HCl},0}} = \frac{4 \xi}{n_0} = \frac{0,4}{1} = 0,4 = 40 \% \quad \text{et} \quad \tau_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2,\text{cons}}}{n_{\text{O}_2,0}} = \frac{\xi}{n_0} = \frac{0,1}{1} = 0,1 = 10 \%$$

On retrouve $\tau = \tau_{\text{HCl}}$ car HCl_(g) est le réactif en défaut, mais $\tau \neq \tau_{\text{O}_2}$ car O_{2(g)} est un réactif en excès.

3. On est maintenant dans les conditions industrielles, i.e. avec les réactifs en proportions stœchiométriques, soit $n_{\text{HCl},0} = 4 n_{\text{O}_2,0}$.

On note alors, pour les quantités de matières initiales : $n_{\text{HCl},0} = 4 n_0$ et $n_{\text{O}_2,0} = n_0$.

On obtient alors le tableau d'avancement suivant :

	4 HCl _(g)	+	O _{2(g)}	=	2 Cl _{2(g)}	+	2 H ₂ O _(g)	n _{Tg}
E.I.	4 n_0		n_0		0		0	5 n_0
E.F.	4 $n_0 - 4 \xi$		$n_0 - \xi$		2 ξ		2 ξ	5 $n_0 - \xi$
	4($n_0 - \tau$)		$n_0(1 - \tau)$		2 $n_0 \tau$		2 $n_0 \tau$	$n_0(5 - \tau)$

$$\tau = \frac{\xi}{n_0}$$

4. $\Delta_r H^\circ = -4 \Delta_f H^\circ(\text{HCl}_{(g)}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)})$ A.N. : $\Delta_r H^\circ = -112,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $\Delta_r S^\circ = -4 S^\circ(\text{HCl}_{(g)}) - S^\circ(\text{O}_{2(g)}) + 2 S^\circ(\text{Cl}_{2(g)}) + 2 S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)})$ A.N. : $\Delta_r S^\circ = -129,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
 $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ A.N. : $\Delta_r G^\circ = -73,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à $T = 298 \text{ K}$
 $K^\circ = e^{-\Delta_r G^\circ/RT}$; à $T = 298 \text{ K}$, on obtient : $K^\circ(298) = 9,1.10^{12}$

5. En remplaçant $\Delta_r G^\circ$ par son expression en fonction de T, on a alors : $K^\circ(T) = e^{-(\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ)/RT} = e^{-(\Delta_r H^\circ/RT) + (\Delta_r S^\circ/R)}$

6. Expression du quotient réactionnel :

$$Q_r = \frac{p_{\text{Cl}_2}^2 p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p^\circ}{p_{\text{HCl}}^4 p_{\text{O}_2}} = \frac{n_{\text{Cl}_2}^2 n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\text{Tg}} p^\circ}{n_{\text{HCl}}^4 n_{\text{O}_2} P} = \frac{(2n_0 \tau)^2 (2n_0 \tau)^2 n_0 (5 - \tau) p^\circ}{(4n_0 (1 - \tau))^4 n_0 (1 - \tau) P} ; \text{ les } n_0 \text{ se simplifient et on obtient : } Q_r = \frac{\tau^4 (5 - \tau) p^\circ}{16 (1 - \tau)^5 P}$$

7. Condition d'équilibre : $K^\circ(T) = Q_r$ soit $K^\circ(T) = \frac{\tau^4(5-\tau)P^\circ}{16(1-\tau)^5P}$; l'expression recherchée de la forme $f(\tau) = 0$ est donc :

$$K^\circ(T) - \frac{\tau^4(5-\tau)P^\circ}{16(1-\tau)^5P} = 0$$

8. Soit un système à l'équilibre : $K^\circ(T) = Q_r$; lors d'une augmentation de T à P constante :

- Q_r ne varie pas
- K° varie : or d'après la loi de Van't Hoff : $\frac{d(\ln K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$ car $\Delta_r H^\circ < 0$; donc si T augmente, K° diminue.

Alors $K^\circ < Q_r$, soit $\Delta_r G^\circ = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ} > 0$ donc $d\xi < 0$: **une augmentation de T à P constante entraîne une diminution de τ .**

9. Soit un système à l'équilibre : $K^\circ(T) = Q_r$; lors d'une augmentation de P à T constante :

- K° ne varie pas
- Q_r varie : d'après l'expression établie à la question 6., si P augmente, Q_r diminue.

Alors $K^\circ > Q_r$, soit $\Delta_r G^\circ = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ} < 0$ donc $d\xi > 0$: **une augmentation de P à T constante entraîne une augmentation de τ .**

10. Dans les questions précédentes :

- on a vu comment calculer K° à la température K°
- à partir de la condition d'équilibre on a déduit, pour chaque valeur de K° , une fonction $f(\tau)$ dont la racine (comprise strictement entre 0 et 1) est la valeur de τ à l'équilibre ; cette racine est trouvable par une méthode de type dichotomie.

Du point de vue informatique, les opérations à faire sont :

- créer une liste de valeurs de T entre 298 et 1000 K
- définir une fonction informatique qui permet de calculer K° à partir de T
- définir une fonction informatique de variable τ et de paramètre T, dont la nullité donne la valeur de τ à l'équilibre à T.
- créer une liste de même longueur que celle de T, dans laquelle on mettra les valeurs de τ
- pour chaque T déterminer la valeur de τ à l'équilibre par une méthode de type dichotomie et mettre cette valeur dans la liste préalablement créée
- tracer τ à l'équilibre en fonction de T.

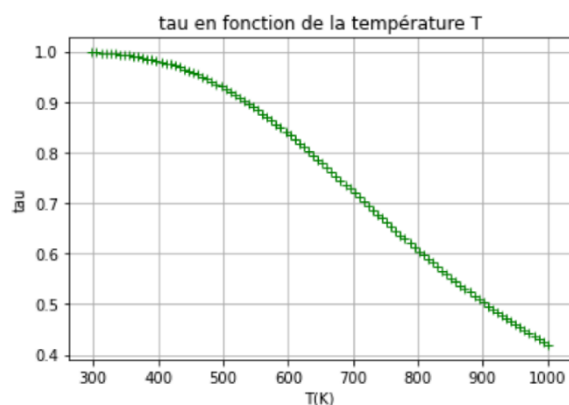
11. Script : en dernière page du corrigé (jusqu'à la ligne 40)

Graph $\tau = f(T)$ obtenu ci-contre.

12. On retrouve bien le résultat prévu à la question 8. : une augmentation de température entraîne une diminution de la valeur du taux d'avancement à l'équilibre.

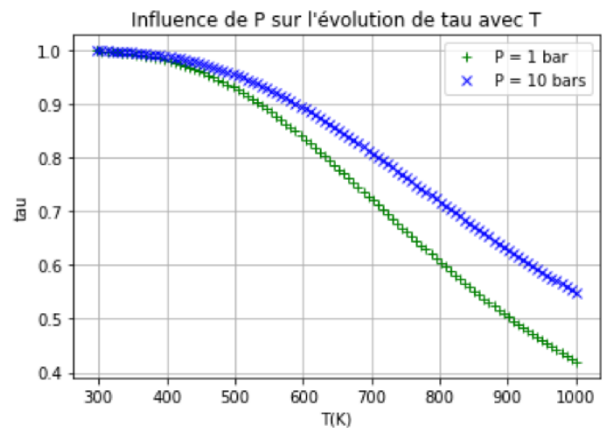
13. Le choix industriel d'opérer autour de 800 K semble

surprenant, car à cette température le taux de conversion n'est que de 60 %. Cela s'explique sans doute pour des questions de cinétique : travailler à température plus faible conduirait certes à un τ d'avancement plus élevé, mais à une vitesse nettement plus faible, et donc sans doute à un rendement journalier moins intéressant.



14. Pour aller plus loin et étudier également l'influence de la pression : l'idée est de reprendre la même démarche que précédemment, avec cette fois :

- définir une nouvelle fonction informatique de variable τ et de paramètre T , dont la nullité donne la valeur de τ à l'équilibre à T pour $P = 10$ bars
- créer une nouvelle liste de même longueur que celle de T , dans laquelle on mettra les nouvelles valeurs de τ
- utiliser la même méthode pour déterminer les nouvelles valeurs de τ et les mettre dans cette liste
- tracer un nouveau graphe superposant les valeurs de τ à l'équilibre en fonction de T , pour les 2 pressions étudiées.



Graphe ci-contre. Script : en dernière page du corrigé (à partir de la ligne 42)

- 15.** On retrouve bien le résultat prévu à la question **9.** : à température fixée, le taux d'avancement est plus élevé à haute pression.
- 16.** Le choix industriel de travailler à pression atmosphérique plutôt qu'à haute pression est sans doute une question de coût : le coût des installations nécessaire pour travailler à haute pression n'est sans doute pas compensé par l'augmentation du rendement de la synthèse.

Code python complété

```

1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3 from scipy.optimize import bisect
4
5 # Données
6 R=8.314 # Constante des GP en uSI
7 DH0= -112400 # Noter la valeur de l'enthalpie standard de réaction à 298K en J/mol
8 DS0= -129.1 # Entrer la valeur de l'entropie standard de réaction à 298K en J/K/mol
9
10 # Valeur de la constante d'équilibre à 298K
11 K298=np.exp(-(DH0-298*DS0)/R/298)
12 print("la valeur de la constante d'équilibre à 298K est : ",K298)
13
14 # T : vecteur contenant 100 valeurs de température entre 298 et 1000 K
15 T=np.linspace( 298,1000,100)
16
17 # Valeurs de la constante d'équilibre en fonction de T
18 def K_zero(t):
19     return np.exp(-DH0/R/t+DS0/R)
20
21 # Valeur du taux d'avancement pour T = 298 K et P = 1 bar
22 def Tau_298(x):
23     return (K298-(x**4*(5-x)/16/(1-x)**5/1))
24 tau0=bisect(Tau_298,0.001,0.999)
25 print ("la valeur du taux d'avancement à 298K est : ",tau0)
26
27 # Valeurs du taux d'avancement en fonction de la température et graphe tau (T) à P = 1 bar
28 Y1=np.zeros(len(T))
29 def Tau_T(x,t):
30     return (K_zero(t)-(x**4*(5-x)/16/(1-x)**5/1))
31 for i in range (len(T)):
32     Y1[i]=bisect(Tau_T,0.001,0.999,args=T[i])
33
34 plt.figure(0)
35 plt.plot(T,Y1,'+g')
36 plt.grid()
37 plt.title("tau en fonction de la température T")
38 plt.xlabel("T(K)")
39 plt.ylabel("tau")
40 plt.show ()
41
42 #Influence de la pression
43 Y10=np.zeros(len(T))
44
45 # Valeurs du taux d'avancement en fonction de la température et graphe tau (T) à P = 10 bar
46 def Tau_T_10(x,t):
47     return (K_zero(t)-(x**4*(5-x)/16/(1-x)**5/10))
48 for i in range (len(T)):
49     Y10[i]=bisect(Tau_T_10,0.001,0.999,args=(T[i]))
50
51 plt.figure(1)
52 plt.plot(T,Y1,'+g',label='P = 1 bar')
53 plt.plot(T,Y10,'xb',label='P = 10 bars')
54 plt.grid()
55 plt.title("Influence de P sur l'évolution de tau avec T")
56 plt.xlabel("T(K)")
57 plt.ylabel("tau")
58 plt.legend()
59 plt.show ()

```

FIN DU CORRIGÉ