

## CN – TP 1

# Évolution d'un système chimique vers un état final

## I - Détermination de l'état final

On considère la réaction d'hydratation de l'éthylène en phase gazeuse à  $T = 573\text{ K}$  dont le bilan s'écrit :



Le constante d'équilibre à  $T = 573\text{ K}$  est  $K^\circ = 4,0 \cdot 10^{-3}$ . La pression totale à l'intérieur du réacteur est maintenue constante à  $P = 70\text{ bar}$ . On note  $n_1$  la quantité d'éthylène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ),  $n_2$  la quantité d'eau et  $n_3$  la quantité d'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) et respectivement  $n_1^i$ ,  $n_2^i$  et  $n_3^i$  leur quantité initiale.

1. Exprimer le quotient de réaction  $Q_r$  en fonction de  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ ,  $n_t$  la quantité totale de matière et  $P$ .
2. Pour un mélange initial équimolaire (une mole de chaque gaz), calculer le quotient réactionnel initial  $Q_{r,i}$  et en déduire le sens d'évolution de la réaction.
3. Exprimer le quotient réactionnel à l'état courant en fonction de l'avancement  $\xi$ , de  $P$  et des quantités initiales.
4. Pour le mélange équimolaire, déterminer par le calcul l'avancement à l'équilibre  $\xi_{eq}$  ainsi que la composition finale du mélange.

L'objectif est de généraliser ce calcul afin de pouvoir déterminer le sens de la réaction et la composition finale du mélange quelles que soient les conditions initiales. Vous allez pour cela écrire un programme informatique qui prendra en entrée les quantités de matières initiales ainsi que les valeurs de  $K^\circ$  et  $P$  et déterminera une valeurs approchée à  $\varepsilon$  près de  $\xi_{eq}$ .

5. Écrire en Python une fonction `Qr` qui calcule le quotient réactionnel pour un avancement `xi` donné selon la formule obtenue à la question 3.
6. Vérifier que, pour le mélange initial équimolaire, le résultat déterminé par la fonction est bien cohérent avec la valeur obtenue par le calcul.
7. Écrire le programme Python qui :
  - récupère les quantités initiales de matière,  $P$ ,  $K^\circ$  et  $\varepsilon$  ;
  - initialise `xi` à 0 ;
  - calcule  $Q_{r,i}$  et le compare à  $K^\circ$  ;
  - si  $Q_{r,i} < K^\circ$ , indique que la réaction avance dans le sens direct, puis incrémente `xi` de  $\varepsilon$  tant que  $Q_r$  reste inférieur à  $K^\circ$  ;
  - suit une procédure similaire dans le cas où  $Q_{r,i} > K^\circ$  ;
  - affiche la valeur finale de `xi` ainsi que la composition finale du mélange.

Voici deux exemples de ce que devrait afficher votre programme python :

```
La composition initiale du mélange est :
C2H4      1.000 mol
H2O       1.000 mol
C2H5OH    1.000 mol

Initialement, le quotient réactionnel vaut
0.043 et K = 0.004
comme Qri>K, la réaction recule

L'avancement à l'équilibre est de -0.768 mol
La composition du mélange est alors :
C2H4      1.768 mol
H2O       1.768 mol
C2H5OH    0.232 mol
```

```
La composition initiale du mélange est :
C2H4      1.000 mol
H2O       1.000 mol
C2H5OH    0.100 mol

Initialement, le quotient réactionnel vaut
0.003 et K = 0.004
comme Qri<K, la réaction avance

L'avancement à l'équilibre est de 0.028 mol
La composition du mélange est alors :
C2H4      0.973 mol
H2O       0.973 mol
C2H5OH    0.128 mol
```

## II - Optimisation d'un procédé chimique : modification de la constante d'équilibre

La production d'acide sulfurique s'effectue aujourd'hui essentiellement par hydratation du trioxyde de soufre. Celui-ci est produit par oxydation du dioxyde de soufre par le dioxygène en présence d'un catalyseur. L'équation de la réaction modélisant cette transformation est la suivante :



La pression totale  $P$  à l'intérieur du réacteur est maintenue constante à  $P = 1$  bar. On note  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  les quantités initiales de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{SO}_3$ .

Dans la suite de l'exercice, on prendra  $P = 1$  bar,  $n_1 = 2$  mol,  $n_2 = 1$  mol et  $n_3 = 0$  mol mais vous écrirez tous vos programmes de façon à pouvoir changer facilement ces valeurs. Pour ne pas les alourdir inutilement, on pourra cependant admettre que la réaction avancera toujours dans le sens direct.

1. Exprimer le quotient de réaction  $Q_r$  à l'état courant en fonction de l'avancement  $\xi$  et des données du problème ( $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  et  $P$ ).
2. Écrire la fonction Python correspondante.
3. Déterminer  $\xi_{max}$  en fonction de  $n_1$  et  $n_2$ .
4. On définit le taux de dissociation  $\alpha$  du dioxyde de soufre comme étant le rapport de la quantité de  $\text{SO}_2$  ayant réagi sur la quantité initiale. Déterminer l'expression de  $\alpha$  en fonction de  $\xi_{eq}$  et  $n_1$

### II.1 - Recherche de l'état final par dichotomie

On travaille pour le moment à une température  $T = 1073$  K pour laquelle  $K^\circ = 0,66$ .

Pour optimiser la recherche de l'état final, on va rechercher  $\xi_{eq}$ , toujours à une précision  $\varepsilon$  près donnée, en procédant par dichotomie :

- on part d'un intervalle  $[\text{xi1}, \text{xi2}]$  avec  $\text{xi1}=0$  et  $\text{xi2} = \xi_{max}^1$ ;
  - on détermine le milieu  $\text{xim}$  de cet intervalle et on calcule  $Q_r(\text{xim})$ ;
  - si  $Q_r(\text{xim}) < K^\circ$ ,  $\xi_{eq}$  se situe entre  $\text{xim}$  et  $\text{xi2}$ , on remplace alors  $\text{xi1}$  par  $\text{xim}$ ;
  - si  $Q_r(\text{xim}) > K^\circ$ ,  $\xi_{eq}$  se situe entre  $\text{xi1}$  et  $\text{xim}$ , on remplace alors  $\text{xi2}$  par  $\text{xim}$ ;
  - on réitère l'opération précédente tant que la largeur de l'intervalle ( $\text{xi2} - \text{xi1}$ ) est supérieure à la précision  $\varepsilon$ .
  - la valeur de  $\xi_{eq}$  est alors la dernière valeur de  $\text{xim}$  obtenue.
5. Écrire la fonction `xi_eq` qui, à partir des quantités initiales de matière,  $P$ ,  $K^\circ$  et  $\varepsilon$ , détermine  $\xi_{eq}$
  6. Écrire le programme qui récupère les paramètres du problème et détermine  $\xi_{eq}$ .
  7. Ajouter au programme précédent le calcul du taux de dissociation  $\alpha$ .

### II.2 - Optimisation par modification de la constante d'équilibre

L'objectif est d'étudier les conditions expérimentales permettant de favoriser la dissociation du dioxyde de soufre. Un des paramètres sur lequel on peut jouer est la valeur de la constante d'équilibre, qui dépend de la température selon la loi suivante :

$$K^\circ(T) = \exp\left(\frac{198 \cdot 10^3 - 188 T}{8,31 T}\right)$$

On va pour cela calculer le taux de dissociation pour différentes températures et tracer le graphe  $\alpha = f(T)$

8. Créer un tableau contenant les valeurs de température entre 400 K et 1500 K espacées de 10 K.
9. Pour chaque valeur de  $T$ , calculer le taux de dissociation correspondant et stocker les valeurs dans un tableau.
10. Tracer la courbe  $\alpha = f(T)$  et conclure<sup>2</sup>. Donner les intérêts et/ou inconvénients de travailler à basse et haute température.

1. En pratique on partira de  $\varepsilon$  et  $\xi_{max} - \varepsilon$  pour éviter tout risque de divergence lors du calcul de  $Q_{r,i}$ .  
2. Vous penserez à bien préciser le nom et l'échelle des axes ainsi que le titre du graphique

### III - Optimisation d'un procédé chimique : modification du quotient réactionnel

L'ammoniac, de formule  $\text{NH}_3$ , détient le record mondial de production d'un gaz. Sa production massive industrielle a débuté en 1913 avec le procédé sous catalyse haute pression mis au point par Haber et Bosch, qui est encore celui utilisé aujourd'hui, et qui exploite la réaction



Il est utilisé pour la fabrication de 100 Mt/an d'engrais azotés, sous forme d'ammoniac, de nitrate d'ammonium, et d'urée. Cette production consomme 3-5% de la production mondiale de gaz naturel, source du dihydrogène nécessaire pour sa préparation. On estime que l'ammoniac est directement responsable du tiers de l'accroissement de la population mondiale depuis le milieu du XX<sup>e</sup> siècle grâce aux progrès de l'agriculture et à la disparition des grandes famines. (source : Société Française de Chimie)

On travaille dans la suite de cet exercice à température fixe  $T = 400 \text{ K}$  à laquelle la constante d'équilibre vaut  $K^\circ = 46,4$ .

Les quantités initiales des espèces intervenant dans la réaction seront notées respectivement  $n_1$  pour  $\text{N}_2$ ,  $n_2$  pour  $\text{H}_2$  et  $n_3$  pour  $\text{NH}_3$ .

1. Exprimer le quotient de réaction  $Q_r$  à l'état courant en fonction de l'avancement  $\xi$  et des données du problème ( $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  et  $P$ ).
2. On suppose qu'un équilibre est atteint : que se passe-t-il si on augmente  $P$ ? Si on diminue  $P$ ?
3. On définit le taux de conversion  $\alpha$  comme le rapport de la quantité de  $\text{N}_2$  ayant réagi sur la quantité initiale. Déterminer l'expression de  $\alpha$  en fonction de  $\xi_{eq}$  et  $n_1$ .
4. Déterminer la fraction molaire de  $\text{NH}_3$  à l'équilibre  $x$  en fonction de  $\xi_{eq}$  et de la composition initiale du mélange.

Une optimisation possible de la réaction est, à  $T$  et donc  $K^\circ(T)$  fixé, de modifier le quotient réactionnel pour le déplacer dans le sens voulu. Pour cela, il est possible de jouer soit sur la pression totale  $P$  dans le réacteur, soit sur la composition initiale du mélange.

#### III.1 - Optimisation par modification de la pression

On se placera dans cette partie en conditions stoechiométriques pour les réactifs :  $n_1 = 1 \text{ mol}$ ,  $n_2 = 3 \text{ mol}$  et  $n_3 = 0 \text{ mol}$ .

5. En se basant sur le code Python écrit pour l'exercice précédent, écrire un programme permettant de tracer le taux de conversion du diazote  $\alpha$  en fonction de la pression. Vous ferez varier  $P$  de 0,1 à 50 bar par pas de 0,1 bar. Conclure.

#### III.2 - Optimisation par modification du mélange réactionnel initial

L'objectif est maintenant de déterminer les proportions initiales en diazote et dihydrogène qui maximiseront la fraction molaire de  $\text{NH}_3$  à l'équilibre. Nous supposons que la pression reste constante à  $P = 1 \text{ bar}$ , la quantité de diazote sera fixée à 1 mol, l'ammoniac sera initialement absent et nous ferons varier la quantité de dihydrogène entre 0,1 et 25 mol par pas de 0,1 mol

6. Écrire un programme permettant de tracer la fraction molaire de  $\text{NH}_3$  à l'équilibre  $x$  en fonction de la quantité initiale de  $\text{H}_2$ . Conclure.