

Corrigé exercice 19

DÉCOMPOSITION THERMIQUE DU GYPSE

Transformation due à plusieurs réactions simultanées

Soit un système dans lequel se déroule une transformation due à plusieurs réactions simultanées, d'équations (R_j). On note K°_j la constante d'équilibre de chacune de ces réactions.

- Pour chaque réaction (R_j), on définit son avancement, noté ξ_j .

Le bilan de matière, pour chaque espèce physicochimique A_i présente dans le système, prend alors la forme suivante :

$$n_i = n_{i,initial} + \sum_{\text{réactions } j} \nu_{i,j} \cdot \xi_j$$

... où : $\nu_{i,j}$ représente le nombre stœchiométrique qu'a l'espèce A_i dans la réaction (R_j) (ce nombre est nul si A_i n'intervient pas dans (R_j)).

- De plus, lorsque le système atteint son état final, toutes les réactions (R_j) dont tous les réactants sont présents sont à l'équilibre, c'est-à-dire que la loi de Guldberg et Waage est applicable à **chacune des équations** (R_j) :

$$\text{Pour toutes les réactions } (R_j) \text{ dont tous les réactants sont présents, on a :} \\ Q_{j,eq} = K^{\circ}_j$$

Dans ce problème, on va d'abord faire l'**hypothèse** que l'état final sera bien un état d'équilibre pour les deux réactions (1) et (2), c'est-à-dire que toutes les espèces y seront bien présentes.

Ceci n'est pas garanti a priori pour la réaction (1), car les réactifs CaSO_4 et SiO_2 sont des corps condensés purs, il est donc possible qu'ils disparaissent totalement.

Si l'état final est bien un état d'équilibre, alors on applique la relation de Guldberg et Waage pour les deux équations, ce qui donne (on note p_{SO_3} , p_{SO_2} et p_{O_2} les pressions partielles des gaz dans l'état final) :

$$K^{\circ}_1 = Q_{1,eq} = \frac{p_{\text{SO}_3}}{p^{\circ}}$$

$$K^{\circ}_2 = Q_{2,eq} = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^2 p^{\circ}}$$

La première équation permet directement de calculer :

$$p_{\text{SO}_3} = K^{\circ}_1 p^{\circ} = 0,950 \text{ bar}$$

p_{SO_3} étant maintenant connue, il reste deux inconnues à trouver, p_{SO_2} et p_{O_2} , dans la deuxième équation. Il faut alors remarquer que, comme l'enceinte était vide de gaz initialement, les gaz SO_2 et O_2 ont été créés uniquement par la réaction (2). D'après les nombres stœchiométriques de celle-ci, on voit qu'on aura nécessairement une quantité de matière de SO_2 créée double de celle de O_2 . Comme la pression partielle est proportionnelle à la quantité de matière, on a donc dans l'état final : $p_{\text{SO}_2} = 2p_{\text{O}_2}$.

On peut maintenant terminer la résolution :

$$K^{\circ}_2 = \frac{4p_{O_2}^3}{p_{SO_3}^2 p^{\circ}}$$

On en tire :

$$p_{O_2} = \sqrt[3]{\frac{K^{\circ}_2 p_{SO_3}^2 p^{\circ}}{4}} = 4,486 \text{ bar}$$

$$p_{SO_2} = 8,971 \text{ bar}$$

Il faut maintenant calculer les quantités de matière de tous les constituants, afin de vérifier l'hypothèse (il reste bien les solides $CaSO_4$ et SiO_2 dans l'état final), et de répondre à la question posée (quelle quantité de ces solides reste-t-il ?).

Pour cela, on peut réaliser un bilan de matière, en notant $n_0 = 1,00$ mol la quantité initiale des solides, ξ_1 l'avancement de la réaction (1) et ξ_2 l'avancement de la réaction (2) dans l'état final :

	$CaSO_{4(s)}$	$SiO_{2(s)}$	$CaSiO_{3(s)}$	$SO_{3(g)}$	$SO_{2(g)}$	$O_{2(g)}$
État initial	n_0	n_0	0	0	0	0
État final	$n_0 - \xi_1$	$n_0 - \xi_1$	ξ_1	$\xi_1 - 2\xi_2$	$2\xi_2$	ξ_2

Connaissant les pressions partielles à l'équilibre, ainsi que le volume de l'enceinte et la température, on peut trouver les quantités de matière des gaz en appliquant la relation des gaz parfaits :

$$n_{O_2} = \frac{p_{O_2} V}{RT} = 0,3854 \text{ mol} = \xi_2$$

$$n_{SO_2} = 2\xi_2 = 0,7708 \text{ mol}$$

$$n_{SO_3} = \frac{p_{SO_3} V}{RT} = 0,0817 \text{ mol} = \xi_1 - 2\xi_2$$

De cette dernière relation, on retrouve quel est l'avancement ξ_1 :

$$\xi_1 = n_{SO_3} + 2\xi_2 = 0,8525 \text{ mol}$$

On constate alors qu'on trouve bien $\xi_1 < n_0$: **il reste bien les deux solides dans l'état final**, qui est donc bien un état d'équilibre. **L'hypothèse est validée.**

Les quantités restantes des solides se calculent par $n_0 - \xi_1$ et on peut conclure l'exercice :

L'état final est un état d'équilibre pour les deux réactions.
 Il contient 0,1475 mol de $CaSO_{4(s)}$, 0,1475 mol de $SiO_{2(s)}$, 0,8525 mol de $CaSiO_{3(s)}$,
 ainsi qu'un mélange de gaz tel que :
 $p_{SO_3} = 0,950$ bar ; $p_{SO_2} = 8,971$ bar et $p_{O_2} = 4,486$ bar.

Remarque : Étant donnée la relative simplicité de ce problème (p_{SO_3} intervenant seul dans la première équation, relation $p_{SO_2} = 2p_{O_2}$ qui simplifiait la résolution...), on a pu le résoudre analytiquement. Il est fréquent, toutefois, que les systèmes où plusieurs réactions simultanées ont lieu soient non linéaires et ne puissent être résolus que par voie numérique.

On donne ci-dessus un exemple de programme en Python qui permet de résoudre cet exercice par voie numérique. On utilise la fonction `scipy.optimize.root` (en rechercher les propriétés dans la documentation de Scipy) pour trouver les zéros de **deux** fonctions de **deux** variables.

Entraînez-vous à comprendre comment ce programme fonctionne...

Note : En raison de la numérotation propre à Python, les réactions (1) et (2) de l'énoncé ont été numérotées respectivement (0) et (1).

```

1 import numpy as np
2 import scipy.optimize as opt
3
4 #tableau des quantités de matière initiales
5 n_initial = np.zeros(6)
6 n_initial[0] = 1
7 n_initial[1] = 1
8
9 #matrice des nombres stoechiométriques
10 nu = np.array([[-1,0],[-1,0],[1,0],[1,-2],[0,2],[0,1]])
11
12 #tableau des constantes d'équilibre
13 K = np.array([0.95,400])
14
15 #fonction calculant les deux quotients réactionnels à partir d'un tableau xi contenant deux avancements
16 def Q(xi):
17     Q_temp = np.zeros(2)
18     n_xi = n_initial+nu.dot(xi) #calcule les différentes quantités de matière pour les avancements xi
19     Q_temp[0] = (n_xi[3])*8.314*1400/1000
20     Q_temp[1] = (n_xi[4]**2)*n_xi[5]/(n_xi[3]**2)*8.314*1400/1000
21     return Q_temp
22
23 #fonction à optimiser
24 def f(xi):
25     return Q(xi)-K
26
27 #résultat avec la fonction scipy.optimize.root
28 #prend pour argument une fonction f(x) où x est un tableau de 2 valeurs
29 #et retourne un tableau y de deux valeurs
30 #le deuxième argument est un tableau de deux valeurs initiales censées être proches de la solution
31 xi_init = np.array([0.5,0.2])
32 xi_solutions = opt.root(f,xi_init).x
33
34 #affiche les résultats
35 print ("xi_0 vaut : "+str(xi_solutions[0])+ "mol et xi_1 vaut : "+str(xi_solutions[1])+ " mol.")
36 n_final = n_initial+nu.dot(xi_solutions) #calcule les différentes quantités finales
37 print ("La quantité finale de CaSO4 est : "+str(n_final[0])+ " mol.")
38 print ("La quantité finale de SiO2 est : "+str(n_final[1])+ " mol.")
39 print ("La pression partielle de SO3 vaut : "+str((n_final[3])*8.312*1400/1000)+" bar.")
40 print ("La pression partielle de SO2 vaut : "+str((n_final[4])*8.312*1400/1000)+" bar.")
41 print ("La pression partielle de O2 vaut : "+str((n_final[5])*8.312*1400/1000)+" bar.")
42
43 #affiche les Qeq pour vérifier que les solutions trouvées redonnent bien les bonnes valeurs des K
44 print ("On trouve Qeq[0] = "+str(Q(xi_solutions)[0]))
45 print ("On trouve Qeq[1] = "+str(Q(xi_solutions)[1]))

```

L'exécution du programme donne :

```

xi_0 vaut : 0.8523575310547601mol et xi_1 vaut :0.3853698030200774 mol.
La quantité finale de CaSO4 est : 0.1476424689452399 mol.
La quantité finale de SiO2 est : 0.1476424689452399 mol.
La pression partielle de SO3 vaut : 0.9497714698099589 bar.
La pression partielle de SO2 vaut : 8.968942647568072 bar.
La pression partielle de O2 vaut : 4.484471323784036 bar.
On trouve Qeq[0] = 0.9499999999999999
On trouve Qeq[1] = 400.00000000000002

```