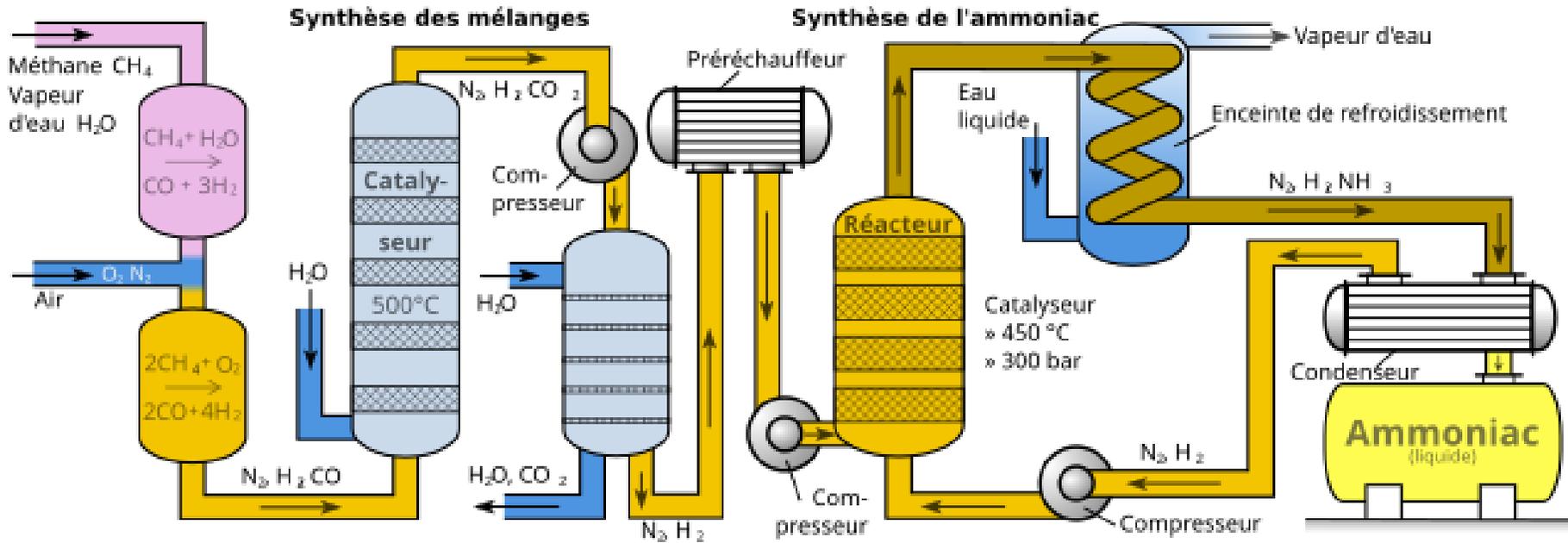


# Thermodynamique chimique



Procédé Haber de synthèse de l'ammoniac, base de la composition des engrais.



Combustion du mélange air-essence dans un moteur thermique

# Thermodynamique chimique

1. 1<sup>er</sup> principe appliqué à une transformation chimique monobare
2. Combustions, température de flamme.
3. 2<sup>ème</sup> principe appliqué à une transformation chimique isobare et isotherme. Enthalpie libre.
4. Identités thermodynamiques. Potentiel chimique.
5. Equilibre et évolution.
6. Déplacement d'équilibre chimique.

# 1. Premier principe appliqué à une transformation chimique monobare.

Des réactifs sont placés dans un réacteur sous pression constante  $P$ . Une transformation chimique a lieu, pouvant donner lieu à une variation de volume du système.

Le premier principe de la thermodynamique s'écrit

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$dU = \delta Q - PdV$$

$$d(U + PV) = \delta Q$$

$$dH = \delta Q$$

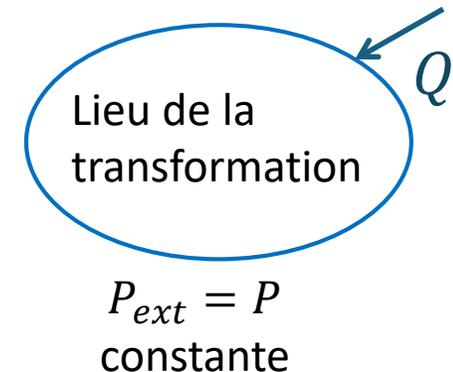
$H = U + PV$  l'enthalpie du système.

Pour la transformation complète,  $\Delta H = Q$ .

L'objectif est de déterminer le transfert thermique  $Q$  reçu par le système.

Si  $Q > 0$ , le système capte de la chaleur et tend à refroidir le milieu extérieur : la transformation est endothermique.

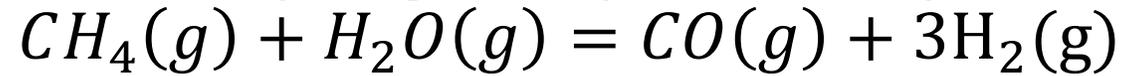
Si  $Q < 0$ , le système capte libère de la chaleur vers le milieu extérieur et tend à le réchauffer : la transformation est exothermique.



# Réaction modèle, enthalpie de réaction

Les transformations chimiques étudiées seront modélisables par une réaction chimique, présentée sous forme d'équation.

Exemple : fabrication du dihydrogène à partir de vapeur d'eau et de méthane



Pour une transformation à température fixée  $T$ , la variation d'enthalpie  $\Delta H$  associée à la transformation est proportionnelle à l'avancement chimique  $\xi_f$  en fin de réaction.

$$\Delta H = \xi_f \Delta_r H^o(T)$$

$\Delta_r H^o$  est appelée enthalpie standard de réaction. Unité :  $J \cdot mol^{-1}$

Elle se calcule à partir de l'équation de la réaction et de données thermodynamiques. Elle dépend peu de la température  $T$ . Nous ferons l'approximation qu'elle n'en dépend pas du tout (approximation d'Ellingham).

Si  $\Delta_r H^o > 0$ , la transformation est endothermique

Si  $\Delta_r H^o < 0$ , la transformation est exothermique

# Enthalpies standard de formation

Les tables thermodynamiques fournissent les enthalpies des réactions de formation des espèces chimiques courantes, à la température de 25°C (298 K), et dans les conditions standard (constituants purs ou mélanges idéaux, sous la pression standard  $P^0 = 1 \text{ bar}$ )

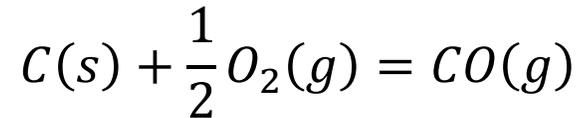
Exemples :

Réaction de formation du méthane



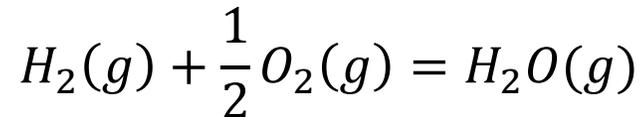
$$\Delta_f H^0(CH_4(g)) = -74,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Réaction de formation du monoxyde de carbone



$$\Delta_f H^0(CO(g)) = -110,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

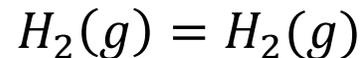
Réaction de formation de la vapeur d'eau



$$\Delta_f H^0(H_2O(g)) = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0(H_2(g)) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Réaction de formation du dihydrogène



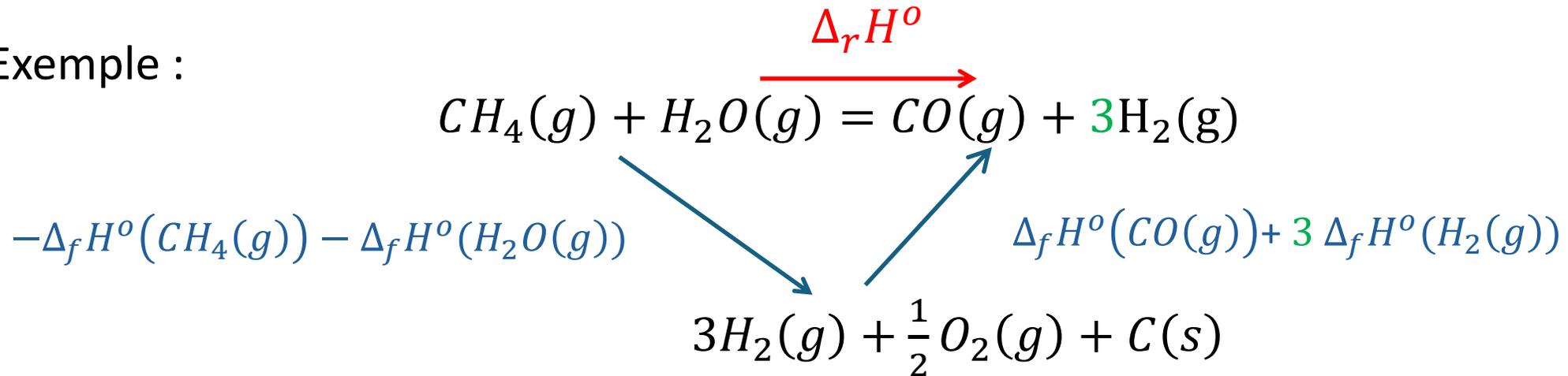
Définition : la réaction de formation d'une espèce chimique  $A$  est la réaction dont le produit est l'espèce  $A$  toute seule, avec un coefficient stoechiométrique 1, et dont les réactifs sont des corps simples (1 seul type d'atome), dans leur état standard de référence (forme la plus stable).

Notation : l'enthalpie de formation de l'espèce  $A$  est  $\Delta_f H^0(A)$ .

# Loi de Hess

On souhaite exprimer l'enthalpie standard d'une réaction quelconque  $\Delta_r H^\circ$  en fonction des enthalpies standard de formation  $\Delta_f H_i^\circ$  des différentes espèces.

Exemple :



Loi de Hess :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(CO(g)) + 3\Delta_f H^\circ(H_2(g)) - \Delta_f H^\circ(CH_4(g)) - \Delta_f H^\circ(H_2O(g)) \\ &= -110,6 + 3 \times 0 - (-74,9) - (-241,8) \end{aligned}$$

$$\Delta_r H^\circ = 206,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

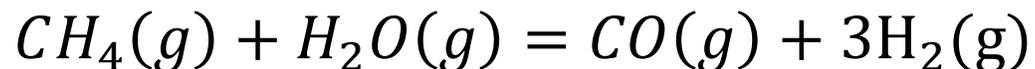
Transformation endothermique

Faire très attention aux signes.

# Calcul du transfert thermique libéré

Il est donné par le premier principe  $Q = \Delta H = \xi_f \Delta_r H^0$

Exemple : on fait réagir  $m=1$  kg de méthane avec de la vapeur d'eau en excès. La transformation est supposée totale. Donnée :  $M(CH_4) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$



El  $n_i$  excès 0 0

EF  $n_i - \xi_f$  excès  $\xi_f$   $3\xi_f$

Le réactif limitant est forcément le méthane, donc  $\xi_f = n_i$ .

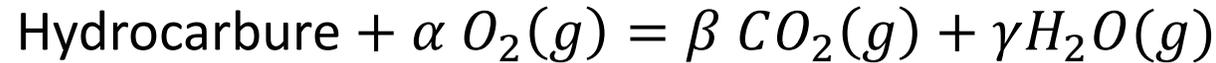
Quantité initiale  $n_i = \frac{m}{M} = \frac{10^3}{16} = 62,5 \text{ mol.} \Rightarrow \xi_f = 62,5 \text{ mol.}$

$$Q = \xi_f \Delta_r H^0 = 62,5 \times 206,1 = 12,9 \cdot 10^3 \text{ kJ} = 12,9 \text{ MJ} > 0$$

Il faut donc chauffer le système pour que la transformation puisse avoir lieu. La transformation est bien endothermique.

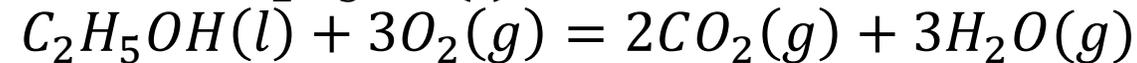
## 2. Combustion, température de flamme

Pour modéliser de façon simplifiée la combustion d'un hydrocarbure, on peut utiliser une réaction de la forme :



Méthode : trouver  $\beta$  pour équilibrer les carbones, puis  $\gamma$  pour équilibrer les hydrogènes, et finir par  $\alpha$  pour équilibrer les oxygènes.

Exemple : combustion de l'éthanol  $C_2H_5OH(l)$  à 298 K



Calculons son enthalpie standard de réaction, à partir des enthalpies de formation :

$$\Delta_f H^\circ(H_2O(g)) = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta_f H^\circ(CO_2(g)) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$
$$\Delta_f H^\circ(C_2H_5OH(l)) = -277,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Loi de Hess :

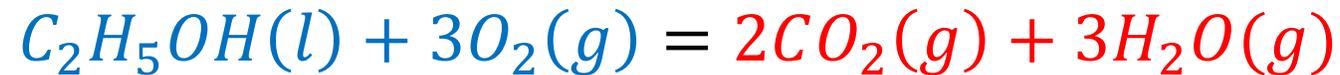
$$\Delta_r H^\circ_{\text{combustion}} = 2 \Delta_f H^\circ(CO_2(g)) + 3 \Delta_f H^\circ(H_2O(g)) - \Delta_f H^\circ(C_2H_5OH(l)) - 3 \Delta_f H^\circ(O_2(g))$$
$$\Delta_r H^\circ_{\text{combustion}} = 2 \times (-393,5) + 3 \times (-241,8) - (-277,6) - 3 \times 0 = -1035 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

Une combustion est une transformation exothermique.

# Combustion dans un réacteur monobare calorifugé

La transformation est alors **adiabatique**. La chaleur libérée par la transformation ne peut sortir du système, elle va donc entraîner une élévation de température. A l'état final, la température est maximale. Elle est appelée **température de flamme**.

Exemple : on fait brûler 1 mol d'éthanol dans 5 mol de dioxygène de l'air, avec une température de départ  $T_I$ . Quelle est la température finale  $T_F$  atteinte ?

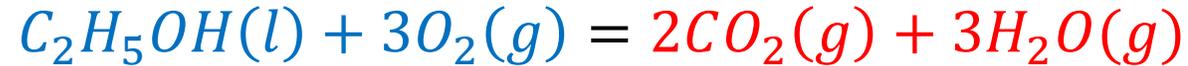


La transformation étant adiabatique,  $\Delta H = Q = 0$

La relation  $\Delta H = \xi_f \Delta_r H^0(T)$  s'applique seulement pour une transformation isotherme. Donc on décompose en deux étapes le calcul de  $\Delta H$  :

1. Transformation chimique isotherme à  $T_0$ .
2. Transformation physique des constituants restant, qui passent de la température  $T_I$  à la température  $T_F$ .

# Combustion dans un réacteur monobare calorifugé



La transformation étant adiabatique,  $\Delta H = Q = 0$

1. Transformation chimique isotherme à  $T_0$

	$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) = 2CO_2(g) + 3H_2O(g)$					Spectateur
						$N_2(g)$
EI	1	5	0	0	20	
EF	0	2	2	3	20	

$$\xi_f = 1 \text{ mol} ; \Delta H_1 = \xi_f \Delta_r H^0(T_0)$$

2. Transformation physique des constituants restant, qui passent de la température  $T_I$  à la température  $T_F$

$$\Delta H_2 = C_p(T_F - T_I)$$

$$C_p = 2C_{pm}^0(O_2(g)) + 2C_{pm}^0(CO_2(g)) + 3C_{pm}^0(H_2O(g)) + 20C_{pm}^0(N_2(g)) = 860 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

3. Bilan :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \Rightarrow \xi_f \Delta_r H^0 + C_p \Delta T = 0$$

$$\Delta T = -\frac{\xi_f \Delta_r H^0}{C_p} = \frac{-1 \times (-1035.10^3)}{860} = 1200 \text{ K}$$

### 3. 2<sup>ème</sup> principe appliqué à une transformation chimique isotherme et isobare

1<sup>er</sup> principe :

$$dH = \delta Q$$

2<sup>ème</sup> principe :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c \Rightarrow \delta Q = TdS - \delta S_c$$

Donc :

$$\begin{aligned}dH &= TdS - T\delta S_c \\d(H - TS) &= -T\delta S_c\end{aligned}$$

Définition :  $G = H - TS$  est appelée enthalpie libre du système

$$dG \leq 0$$

Le système évolue spontanément de façon à faire diminuer l'enthalpie libre, qui est l'énergie potentielle du système. On dit que  $G$  est le potentiel thermodynamique des transformations isothermes et isobares.

## 4. Identités thermodynamiques.

Pour un système de volume et de composition constante (solide), nous avons l'identité thermodynamique  $dU = TdS$ .

Pour un système de volume et de composition variable, l'expression devient

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Avec  $T$  la température,  $P$  la pression,  $S$  l'entropie,  $V$  le volume,  $n_i$  la quantité de matière de l'espèce chimique numéro  $i$ ,  $\mu_i$  le potentiel chimique de cette espèce  $i$ .

$T, P$  et  $\mu_i$  sont intensives

$U, S, V, n_i$  sont extensives.

Cette expression ne se démontre pas. Elle est fondatrice.

# Identités thermodynamiques.

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Exprimons la variation d'enthalpie  $H = U + PV$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Puis, la variation d'enthalpie libre  $G = H - TS$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

# Potentiel chimique

Identité thermodynamique pour l'enthalpie libre  $G$  :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Pour une transformation isotherme et isobare,  $dT = 0$  et  $dP = 0$

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

Imaginons une transformation où seule  $n_i$  varie, et les autres  $n_j$  sont constants.

$$dG = \mu_i dn_i \Rightarrow \mu_i = \frac{dG}{dn_i}, \text{ à } T, P \text{ et } n_j \text{ fixés.}$$

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i |_{T, P, n_j}}$$

Le potentiel chimique est l'enthalpie libre molaire partielle.

$$\text{Unité : } J \cdot \text{mol}^{-1}$$

# Potentiel chimique

Identité thermodynamique pour l'enthalpie libre  $G$  :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Pour une transformation isotherme et isobare,  $dT = 0$  et  $dP = 0$

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

Imaginons une transformation où seule  $n_i$  varie, et les autres  $n_j$  sont constants.

$$dG = \mu_i dn_i \Rightarrow \mu_i = \frac{dG}{dn_i}, \text{ à } T, P \text{ et } n_j \text{ fixés.}$$

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i |_{T, P, n_j}}$$

$$\text{Unité : } J \cdot \text{mol}^{-1}$$

# Expression de l'enthalpie libre

$G$  étant extensive, on peut la décomposer sur ses enthalpies libres molaires.

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

Analogie avec la masse d'un mélange de gaz, quantités de matières  $n_i$  et masse molaires  $M_i$  :

$$m = \sum_i n_i M_i$$

# Expression du potentiel chimique

Nous admettons que le potentiel chimique  $\mu_i$  de l'espèce  $i$  est liée à l'activité  $a_i$  de l'espèce  $i$  dans le mélange réactionnel, par la relation :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

$\mu_i^0(T)$  est le potentiel standard de l'espèce  $i$  à la température  $T$ .

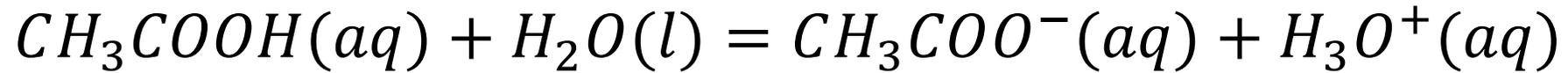
$R$  est la constante des gaz parfaits.

L'expression de  $a_i$  dépend de l'état physique :

- Pour un solide,  $a_i = 1$
- Pour un soluté très dilué,  $a_i = \frac{c_i}{c^0}$  avec  $c_i$  la concentration de l'espèce  $i$  et  $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  la concentration standard.
- Pour un solvant,  $a_i = 1$
- Pour un gaz,  $a_i = \frac{P_i}{P^0}$  avec  $P_i$  la pression partielle, définie par  $P_i = x_i P$  avec  $x_i = \frac{n_i}{\sum n_{i,gaz}}$  la fraction molaire, et  $P$  la pression totale du mélange.

# Activité : exemples

On verse une solution d'acide éthanoïque concentrée dans de l'eau, la transformation est modélisée par la réaction :



Définir l'activité  $a_i$  des espèces et le quotient réactionnel  $Q_r$

(à un instant quelconque)

$$a(CH_3COOH(aq)) = \frac{[CH_3COOH(aq)]}{c^o}; a(H_2O(l)) = 1;$$

$$a(CH_3COO^-(aq)) = \frac{[CH_3COO^-(aq)]}{c^o}; a(H_3O^+(aq)) = \frac{[H_3O^+]}{c^o}$$

$$Q_r = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]c^o}$$

# Activités : exemples

On met en contact 1 mol de méthane et 5 mol de vapeur d'eau dans un réacteur à pression  $P$  maintenue constante. Exprimer le quotient réactionnel à un instant quelconque en fonction de l'avancement  $\xi$ .

	$CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3H_2(g)$					total gaz
EI	1	5	0	0	6	
en cours	$1-\xi$	$5-\xi$	$\xi$	$3\xi$	$6+2\xi$	

$$a(CH_4(g)) = \frac{P_{CH_4}}{P^o}; a(H_2O(g)) = \frac{P_{H_2O}}{P^o}; a(CO(g)) = \frac{P_{CO}}{P^o}; a(H_2(g)) = \frac{P_{H_2}}{P^o}$$

$$P_{CH_4} = x_{CH_4}P = \frac{n_{CH_4}}{n_{tot}}P = \frac{1-\xi}{6+2\xi}P; P_{H_2O} = \frac{5-\xi}{6+2\xi}P; P_{CO} = \frac{\xi}{6+2\xi}P; P_{H_2} = \frac{3\xi}{6+2\xi}P$$

$$Q_r = \frac{(P_{H_2})^3 P_{CO}}{P_{CH_4} P_{H_2O} (P^o)^2} = \frac{27\xi^4}{(1-\xi)(5-\xi)(6+2\xi)^2} \left(\frac{P}{P^o}\right)^2$$

## Interlude : Coefficients stœchiométriques algébriques

Dans une réaction, les coefficients stœchiométriques algébriques sont les coefficients habituels, avec un signe moins pour les réactifs.



Coefficients stœchiométriques algébriques :

-1 pour  $CH_4(g)$ , -1 pour  $H_2O(g)$ , 1 pour  $CO(g)$ , 3 pour  $H_2(g)$

Notation :  $\nu_i$ , prononcé 'nu i' pour l'espèce  $i$

Intérêt : généralisation de formules, par exemple la quantité de matière à un instant quelconque de l'espèce  $i$  est

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \xi$$

Sa variation entre  $t$  et  $t + dt$  est

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

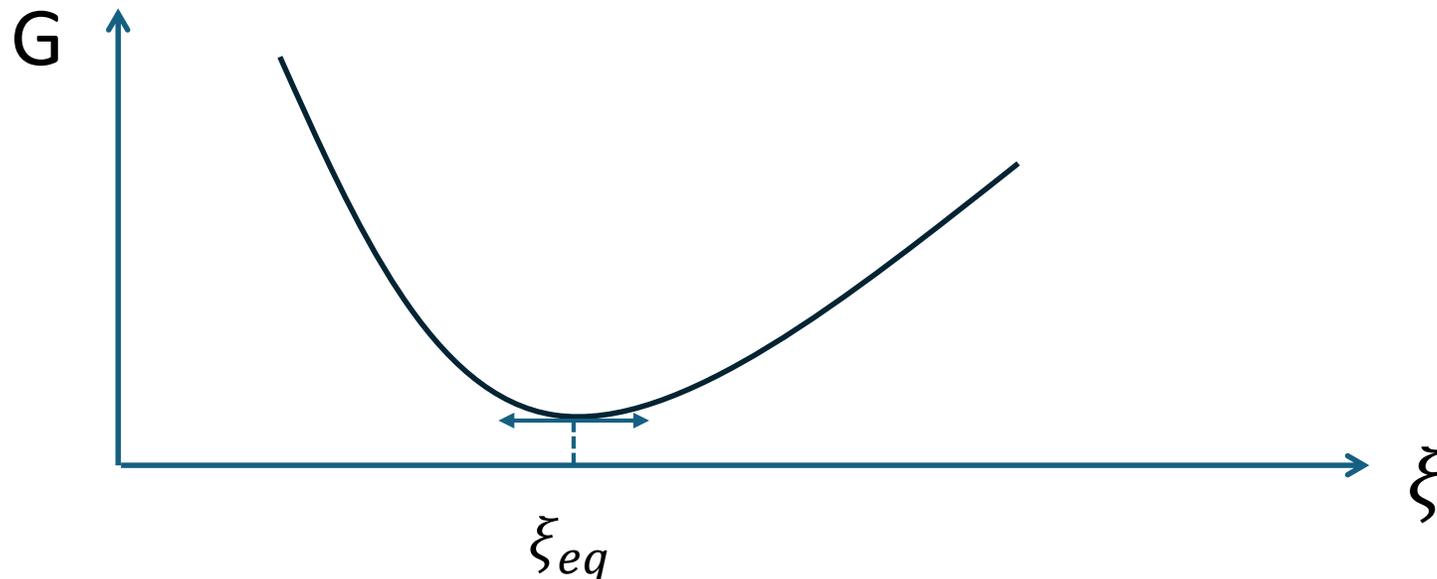
# 5. Équilibre et évolution

Les principes de la thermodynamique nous ont donné le critère d'évolution d'une transformation chimique isotherme, isobare, et spontanée :

$$dG \leq 0$$

Le système évolue donc de façon à minimiser l'enthalpie libre  $G$ .

A l'équilibre  $dG = 0$ .



# Enthalpie libre de réaction, critère d'évolution

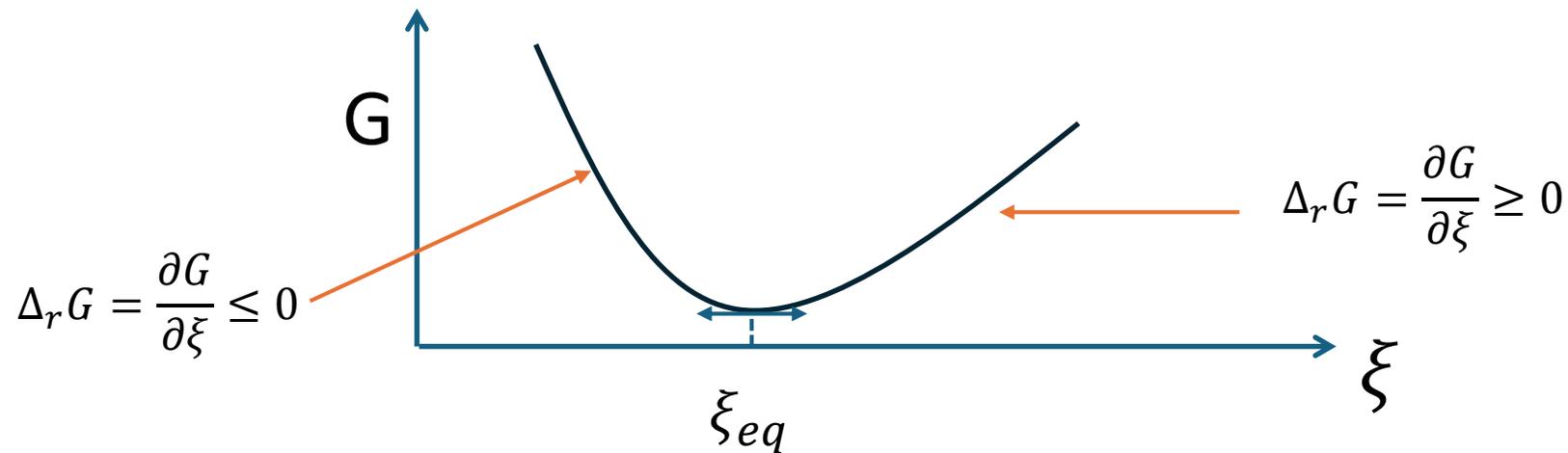
$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi$$

On définit l'enthalpie libre de réaction,  $\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi} \Big|_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i$

A un instant quelconque de la transformation,

si  $\Delta_r G \leq 0$ , l'avancement va augmenter, le système va évoluer dans le sens direct.

si  $\Delta_r G \geq 0$ , l'avancement va diminuer, le système va évoluer dans le sens indirect.



# Enthalpie libre de réaction, condition d'équilibre

A l'équilibre,  $\Delta_r G = 0$ . Le minimum de  $G$  est atteint.

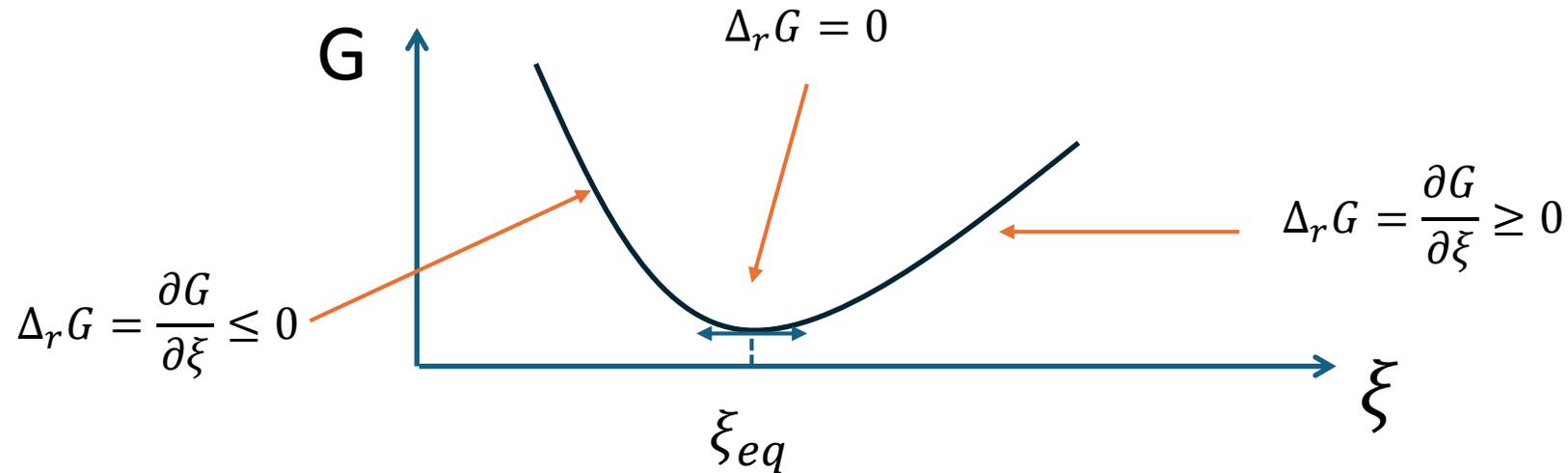
Exemple : équilibre d'une espèce sous deux phases, à  $T$  et  $P$  fixés



$$\Delta_r G = -\mu_{H_2O(l)} + \mu_{H_2O(g)} = 0$$

$$\mu_{H_2O(l)} = \mu_{H_2O(g)}$$

Lorsqu'une même espèce chimique est présente dans deux phases différentes, ses potentiels chimiques sont égaux.



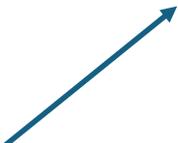
# Enthalpie libre de réaction : expression

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) + \sum_i \nu_i RT \ln a_i$$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Enthalpie libre standard de  
réaction  $\Delta_r G^0(T)$



Quotient  
réactionnel  $Q_r$



# Constante d'équilibre

$$\Delta_r G = \Delta_r G^o(T) + RT \ln Q_r$$

A l'équilibre,  $\Delta_r G = 0 \Rightarrow \Delta_r G^o(T) + RT \ln Q_r = 0$

A l'équilibre, la valeur du quotient réactionnel dépend donc seulement de la température. On note  $K^o(T)$  cette valeur et on l'appelle constante d'équilibre.

$$\Delta_r G^o(T) + RT \ln K^o = 0$$

$$K^o(T) = e^{-\frac{\Delta_r G^o(T)}{RT}}$$

# Retour sur le critère d'évolution et la condition d'équilibre

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \Delta_r G^o(T) + RT \ln Q_r \\ \Delta_r G &= -RT \ln K^o(T) + RT \ln Q_r \\ \Delta_r G &= RT \ln \left( \frac{Q_r}{K^o(T)} \right)\end{aligned}$$

$\Delta_r G \leq 0 \Leftrightarrow Q_r \leq K^o(T)$  évolution sens direct

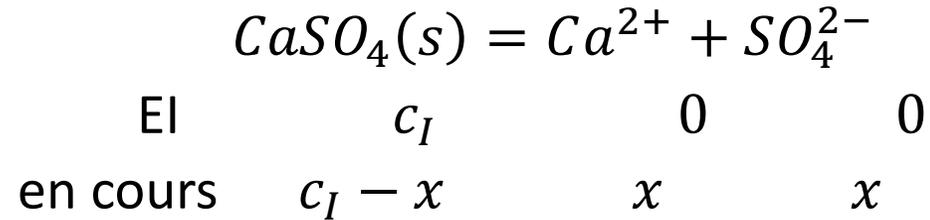
$\Delta_r G \geq 0 \Leftrightarrow Q_r \geq K^o(T)$  évolution sens indirect

L'évolution se fait jusqu'à un état final. Deux possibilités :

Etat d'équilibre  $\Delta_r G = 0 \Leftrightarrow Q_r = K^o(T)$

L'évolution peut aussi être stoppée par la disparition complète d'une espèce solide. Dans ce cas l'état final ne correspond pas à un état d'équilibre.

Exemple : dissolution du sulfate de calcium.  $K^o(298 K) = 4,9 \cdot 10^{-5}$



Quotient réactionnel  $Q_r = \frac{x^2}{(c^o)^2}$

Supposons que l'équilibre est atteint :

$$Q_r = K^o \Rightarrow x_{eq} = c^o \sqrt{4,9 \cdot 10^{-5}} = 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Or,  $x$  ne peut dépasser la valeur de  $c_I$ .

Donc si  $c_I < 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , l'état d'équilibre ne sera pas atteint.

# Calcul de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^{\circ}(T)$

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} \Big|_{T,P} = \frac{\partial H}{\partial \xi} \Big|_{T,P} - T \frac{\partial S}{\partial \xi} \Big|_{T,P}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

$$\Delta_r G^{\circ} = \Delta_r H^{\circ} - T \Delta_r S^{\circ}$$

$\Delta_r H^{\circ}$  est l'enthalpie standard de réaction

$\Delta_r S^{\circ}$  est l'entropie standard de réaction

Approximation d'Ellingham : les valeurs de  $\Delta_r H^{\circ}$  et  $\Delta_r S^{\circ}$  sont indépendantes de  $T$ .  
En revanche,  $\Delta_r G^{\circ}(T) = \Delta_r H^{\circ} - T \Delta_r S^{\circ}$  dépend de  $T$ .

# Calcul de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^{\circ}(T)$

$$\Delta_r G^{\circ}(T) = \Delta_r H^{\circ} - T \Delta_r S^{\circ}$$

$\Delta_r H^{\circ}$  est l'enthalpie standard de réaction standard, donnée par la loi de Hess :

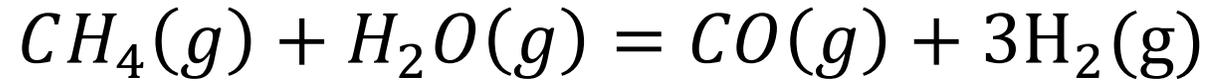
$$\Delta_r H^{\circ} = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^{\circ}$$

$\Delta_r S^{\circ}$  est l'entropie de réaction standard, également donnée par une loi de Hess :

$$\Delta_r S^{\circ} = \sum_i \nu_i S_i^{\circ}$$

Avec  $S_i^{\circ}$  l'entropie molaire standard de l'espèce  $i$  (ce n'est pas une entropie de formation).

# Exemple de calcul de constante d'équilibre



	H <sub>2(g)</sub>	CO <sub>(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	CH <sub>4(g)</sub>
$\Delta_f H^0$ (kJ/mol)		-110	-242	-75
$S_m^0$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	131	198	189	186

Lois de Hess à 298 K :

$$\Delta_r H^0 = -110 + 3 \times 0 - (-75) - (-242) = 207 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = 198 + 3 \times 131 - 186 - 189 = 216 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Enthalpie libre en fonction de la température, en J · mol<sup>-1</sup>:

$$\Delta_r G^0(T) = 207.10^3 - 216 T$$

Constante d'équilibre :

$$K^0(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{216 T - 207.10^3}{8,31 T}\right)$$

$$T_i = \frac{207.10^3}{216} = 958 \text{ K}$$

Température d'inversion  
 $T_i$  telle que  $\Delta_r G^0(T_i) = 0$   
et donc  $K^0(T_i) = 1$

Applications numériques :

$$K^0(298 \text{ K}) = 9,7.10^{-26}; K^0(500 \text{ K}) = 4,5.10^{-11}; K^0(1000 \text{ K}) = 2,95$$

# Exemple de calcul d'avancement à l'équilibre

On met en contact 1 mol de méthane et 5 mol de vapeur d'eau dans un réacteur à pression  $P = 1 \text{ bar}$  et  $T = T_{inv} = 958 \text{ K}$ . Déterminons l'état final.

	$CH_4(g)$	$+ H_2O(g)$	$= CO(g)$	$+ 3H_2(g)$	total gaz
état initial	1	5	0	0	6
à l'équilibre	$1-\xi$	$5-\xi$	$\xi$	$3\xi$	$6+2\xi$

$$Q_r = \frac{(P_{H_2})^3 P_{CO}}{P_{CH_4} P_{H_2O} (P^o)^2} = \frac{27\xi^4}{(1-\xi)(5-\xi)(6+2\xi)^2} \left(\frac{P}{P^o}\right)^2 = K^o(T_{inv})$$

$$\frac{0,27\xi^4}{(1-\xi)(5-\xi)(6+2\xi)^2} = 1$$

Il faut donc résoudre  $0,27\xi^4 - 1(1-\xi)(5-\xi)(6+2\xi)^2 = 0$

```

# calcul de l'avancement à l'équilibre
# reformage du dihydrogène à 958K sous 1 bar

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.optimize import bisect

def f(x):
    return 27*x**4-1*(1-x)*(5-x)*(6+2*x)**2

xi=np.linspace(0,0.99,100)
y=np.zeros(100)
for i in range(100):
    y[i]=f(xi[i])

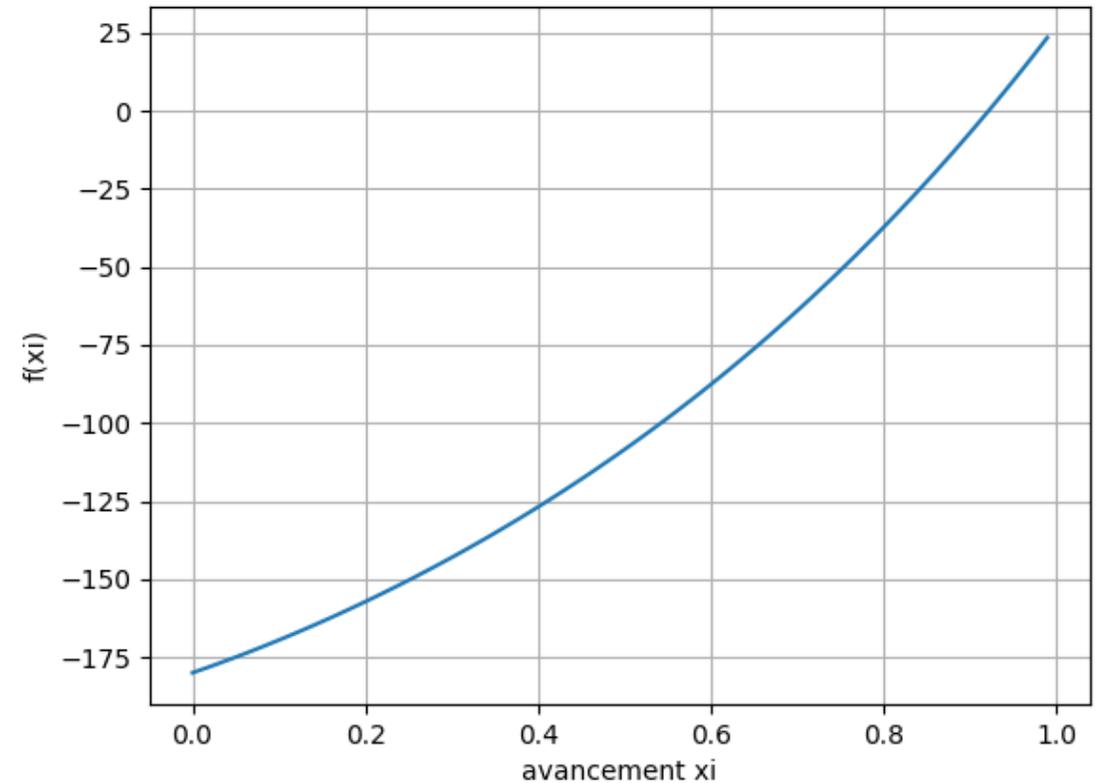
# résolution par recherche dichotomique

xi_eq = bisect(f,1e-10,1-1e-10)

print("avancement à l'équilibre =",xi_eq, " mol")

plt.plot(xi,y)
plt.grid()
plt.xlabel("avancement xi")
plt.ylabel("f(xi) ")
plt.show()

```



La fonction « bisect » effectue une résolution par dichotomie à partir des deux points de départ fournis.

Résultat :  $\xi_{eq} = 0.92$  mol.

# 6. Déplacements d'équilibre

Considérons une transformation isotherme et isobare pour laquelle un état d'équilibre final est atteint. On note  $T$  et  $P$  la température et la pression. L'avancement à l'équilibre  $\xi_e$  est déterminé par la condition d'équilibre  $Q_r = K^o(T)$ .

Imaginons que l'on modifie la température  $T$  tout en maintenant la pression  $P$  constante. Il y a alors trois possibilités :

- $\xi_e$  augmente. L'équilibre s'est déplacé dans le sens direct.
- $\xi_e$  diminue. L'équilibre s'est déplacé dans le sens indirect.
- $\xi_e$  ne varie pas. L'équilibre ne s'est pas déplacé.

Imaginons que l'on modifie la pression  $P$  tout en maintenant la température  $T$  constante.

Il y a alors trois possibilités :

- $\xi_e$  augmente. L'équilibre s'est déplacé dans le sens direct.
- $\xi_e$  diminue. L'équilibre s'est déplacé dans le sens indirect.
- $\xi_e$  ne varie pas. L'équilibre ne s'est pas déplacé.

# Exemple

On met en contact 1 mol de méthane et 5 mol de vapeur d'eau dans un réacteur à pression  $P$  et température  $T$  maintenues constantes.

	$CH_4(g)$	$+ H_2O(g)$	$= CO(g)$	$+ 3H_2(g)$	total gaz
EI	1	5	0	0	6
en cours	$1-\xi$	$5-\xi$	$\xi$	$3\xi$	$6+2\xi$

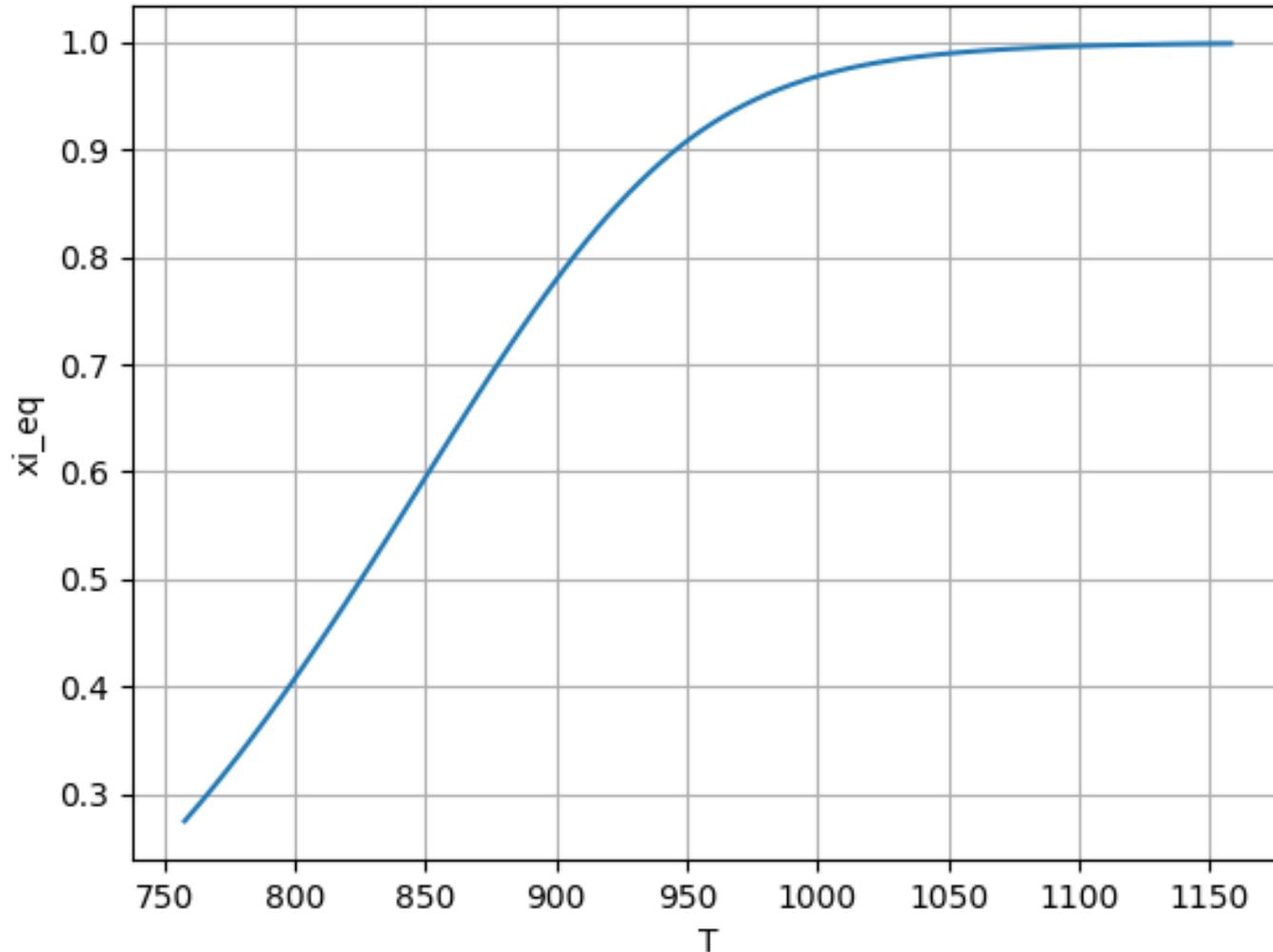
Nous avons établi

$$Q_r = \frac{(P_{H_2})^3 P_{CO}}{P_{CH_4} P_{H_2O} (P^o)^2} = \frac{27\xi^4}{(1-\xi)(5-\xi)(6+2\xi)^2} \left(\frac{P}{P^o}\right)^2$$

Et

$$K^o(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^o(T)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{216 T - 207.10^3}{8,31 T}\right)$$

# Influence de T pour P=1 bar fixée

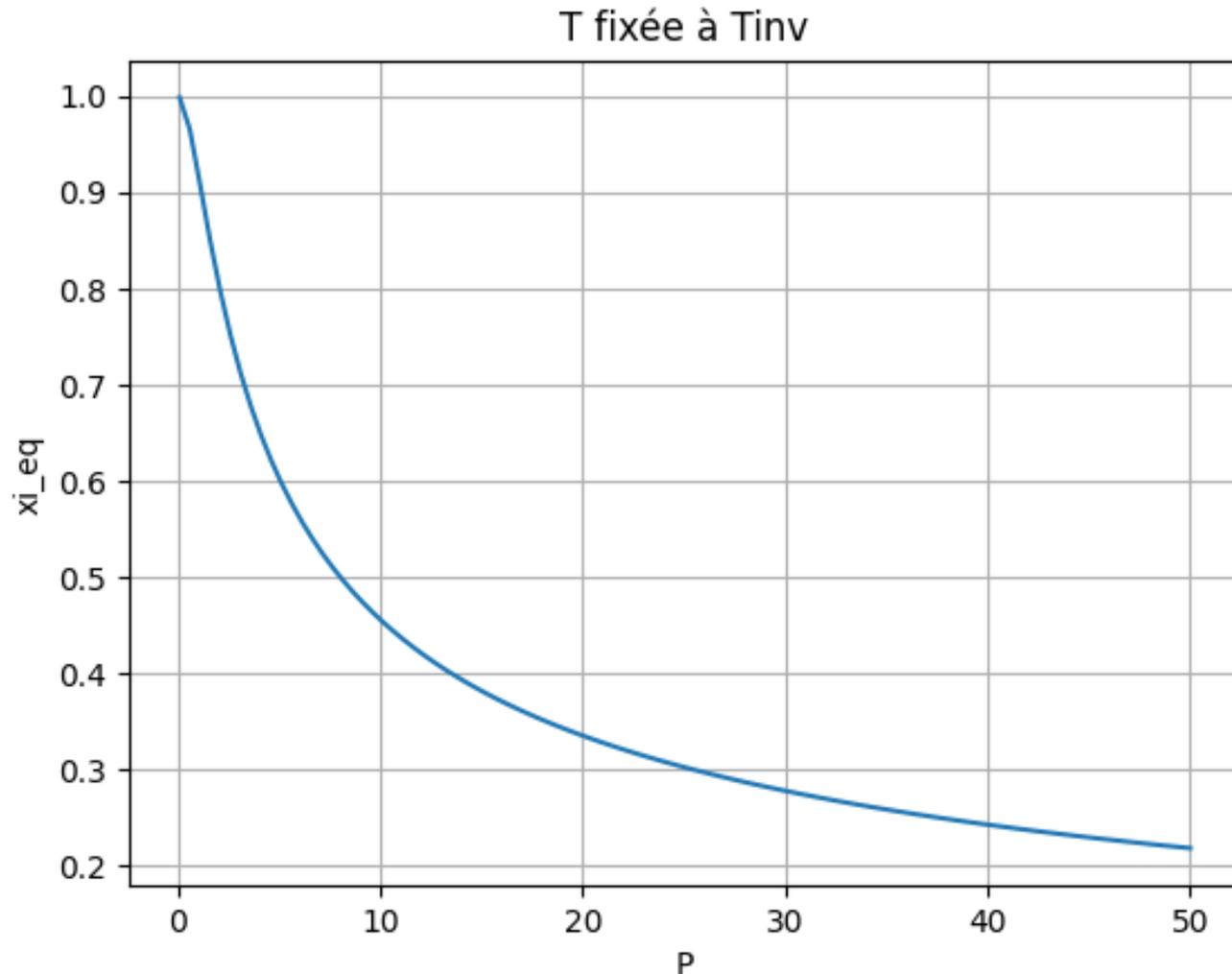


La résolution numérique de l'équation  $Q_r = K^o(T)$  pour différentes valeurs de la température  $T$  donne la courbe ci-contre de  $\xi_e$  en fonction de  $T$ .

$\xi_e$  augmente avec la température.

Une augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens direct.

# Influence de P pour T=958 K fixée



La résolution numérique de  $Q_r = K^o(958 K)$ , pour différentes valeurs de  $P$  donne la courbe ci-contre.

Si la pression augmente, l'avancement à l'équilibre diminue.

Une augmentation de pression entraîne un déplacement d'équilibre dans le sens indirect.

# Influence de T : loi de Le Chatelier

Dans quel sens se déplace l'équilibre lors d'une augmentation de température à pression constante ?

Loi de Le Chatelier :

Pour une transformation exothermique, une augmentation de température entraîne un déplacement d'équilibre dans le sens indirect.

Pour une transformation endothermique, une augmentation de température entraîne un déplacement d'équilibre dans le sens direct.

Il y a là un effet de modération : une augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens qui tend à refroidir le système.

Rappel :

Si  $\Delta_r H^0 < 0$ , la transformation est exothermique

Si  $\Delta_r H^0 > 0$ , la transformation est endothermique

# Loi de Van't Hoff

Etudions l'évolution de la constante d'équilibre  $K^o(T)$  en fonction de  $T$ .

$$\ln K^o(T) = -\frac{\Delta_r G^o(T)}{RT} = \frac{T\Delta_r S^o - \Delta_r H^o}{RT} = \frac{\Delta_r S^o}{R} - \frac{\Delta_r H^o}{RT}$$

$$\frac{d \ln K^o}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2}$$

La loi de Van't Hoff sera fournie, elle n'est pas à connaître

Version intégrale :

$$[\ln K^o(T)]_{T_1}^{T_2} = -\left[\frac{\Delta_r H^o}{RT}\right]_{T_1}^{T_2}$$
$$\ln \frac{K^o(T_2)}{K^o(T_1)} = \frac{\Delta_r H^o}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

# Justification de la loi de Le Chatelier

$$\frac{d \ln K^o}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2}$$

Pour une transformation exothermique,  $\Delta_r H^o < 0$ ,  
 $T \uparrow \Rightarrow \ln K^o \downarrow \Rightarrow K^o \downarrow$

Juste après l'augmentation de  $T$ , le système quitte l'équilibre :

$$Q_r > K^o(T)$$

Le système évolue donc dans le sens indirect jusqu'au nouvel équilibre.

# Justification de la loi de Le Chatelier

$$\frac{d \ln K^o}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2}$$

Pour une transformation endothermique,  $\Delta_r H^o > 0$ , donc

$$T \uparrow \Rightarrow \ln K^o \uparrow \Rightarrow K^o \uparrow$$

Juste après l'augmentation de  $T$ , le système quitte l'équilibre :

$$Q_r < K^o(T)$$

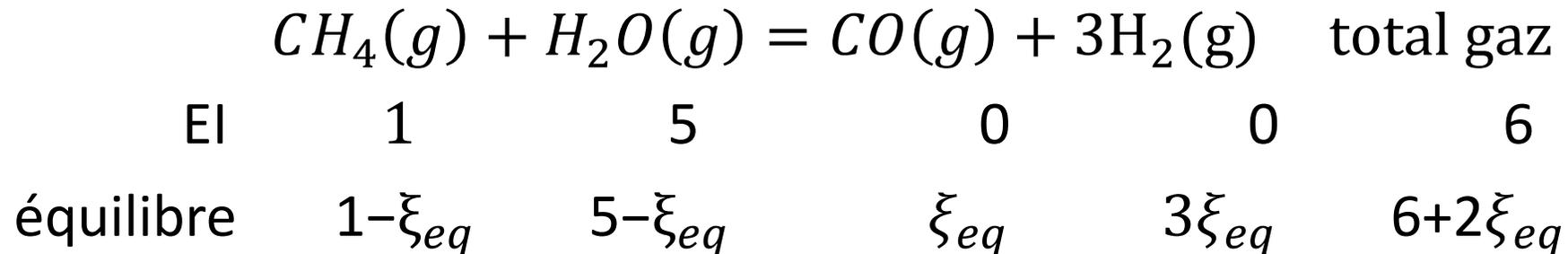
Le système évolue donc dans le sens direct jusqu'au nouvel équilibre.

# Influence de P : loi de Le Chatelier

Dans quel sens se déplace l'équilibre lors d'une augmentation de pression à température constante ?

Loi de Le Chatelier : sous l'effet d'une augmentation de pression l'équilibre se déplace dans le sens qui fait diminuer la quantité totale de gaz.

Exemple :



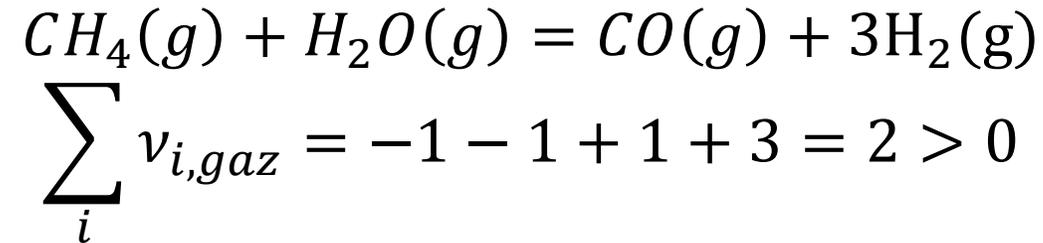
Le sens qui fait diminuer la quantité totale de gaz est celui qui fait diminuer  $\xi_{eq}$ , donc c'est le sens indirect.

Comment connaitre rapidement le sens qui fait diminuer la quantité totale de gaz ?

Il suffit de calculer  $\sum_i \nu_{i,gaz}$  où les  $\nu_{i,gaz}$  sont les coefficients stœchiométriques algébriques des espèces gaz qui interviennent dans la réaction.

Si  $\sum_i \nu_{i,gaz} > 0$ , la quantité de gaz augmente dans le sens direct.

Si  $\sum_i \nu_{i,gaz} < 0$ , la quantité de gaz diminue dans le sens direct.



# Influence de P : justification

Considérons une réaction comportant des gaz, à  $T$  fixée.

Le quotient réactionnel est alors proportionnel à  $\left(\frac{P}{P^0}\right)^{\sum_i \nu_{i,gaz}}$

Supposons que  $\sum_i \nu_{i,gaz} > 0$  , si  $P \uparrow$ ,  $Q_r \uparrow$

Alors, juste après l'augmentation de pression,  $Q_r > K^0(T)$ .

Le système évolue alors dans le sens indirect jusqu'à un nouvel équilibre.

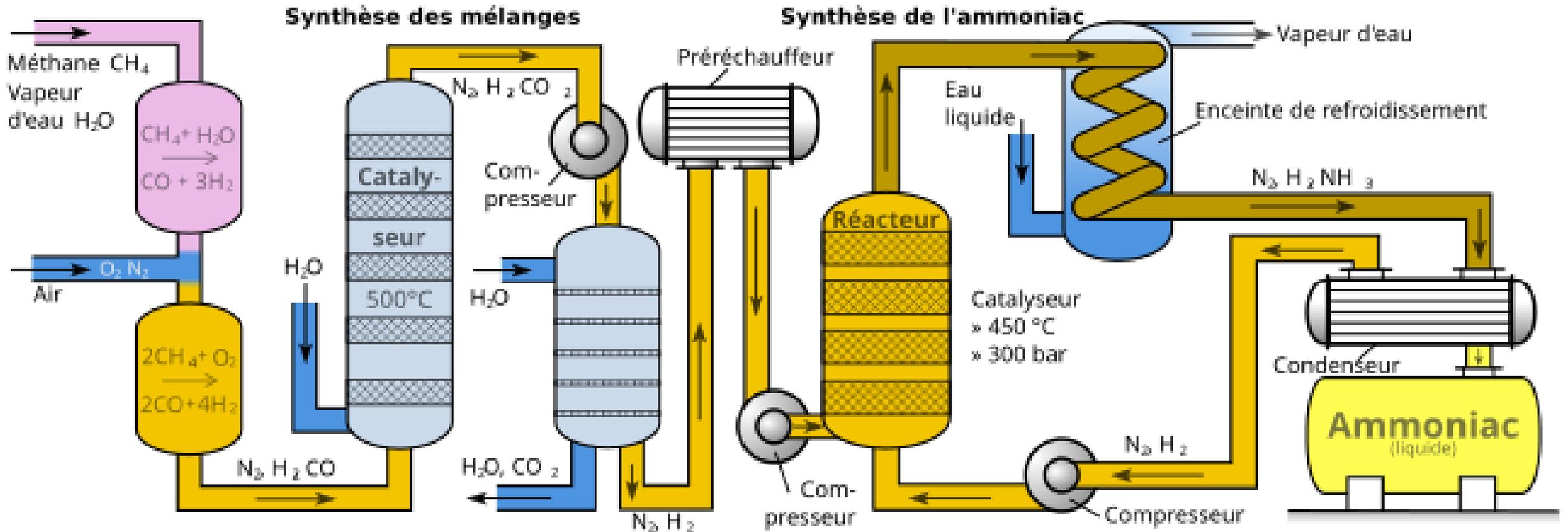
Supposons que  $\sum_i \nu_{i,gaz} < 0$  , si  $P \uparrow$ ,  $Q_r \downarrow$

Alors, juste après l'augmentation de pression,  $Q_r < K^0(T)$ .

Le système évolue alors dans le sens direct jusqu'à un nouvel équilibre.

# Exemple de la synthèse de l'ammoniac

La synthèse de l'ammoniac  $NH_3(g)$  est réalisée par le procédé industriel Haber décrit ci-dessous. La synthèse est la dernière étape, modélisée par la réaction



# Synthèse de l'ammoniac : influence de P



- Méthode rapide avec Le Chatelier :

$$\sum \nu_i, \text{gaz} = -1 - 3 + 2 = -2 < 0$$

Le sens qui fait diminuer la quantité de gaz est donc le sens direct.

Une augmentation de pression entraîne donc un déplacement d'équilibre dans le sens direct.

- Méthode plus détaillée :

$$Q_r = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} a_{H_2}^3} = \frac{x_{NH_3}^2 \left(\frac{P}{P^0}\right)^2}{x_{N_2} \left(\frac{P}{P^0}\right) x_{H_2}^3 \left(\frac{P}{P^0}\right)^3} = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} x_{H_2}^3} \left(\frac{P}{P^0}\right)^{-2}$$

Si  $P$  augmente,  $Q_r$  diminue, donc il y a temporairement  $Q_r < K^0$ , ce qui amène une évolution dans le sens direct.

- Le réacteur est donc placé en sortie d'un compresseur.  $P > 300$  bar.

# Synthèse de l'ammoniac : influence de T

Données : enthalpie de formation de l'ammoniac

$$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(g)) = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



Loi de Hess,  $\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(g)) = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$

La transformation est exothermique, donc une augmentation de température entraîne un déplacement d'équilibre dans le sens indirect.

Pourquoi le procédé a-t-il lieu à 450°C et non à température ambiante ?

Le chauffage permet une réaction plus rapide, et un recyclage des réactifs est mis en place.