Interlude : coefficients stoechiométriques algébriques

L'équation d'une réaction chimique peut s'écrire de façon générale sous la forme $\sum_i \nu_i A_i = 0$, avec ν_i le coefficient stoechiométrique algébrique de l'espèce chimique A_i.

Si $\nu_i > 0$, A_i est un réactif ; si $\nu_i < 0$, A_i est un produit.

Si l'avancement chimique évolue d'une petite quantité $\mathrm{d}\xi$, quelle est la variation de quantité de matière $\mathrm{d}n_i$ associée pour l'espèce chimique A_i ?

L'intérêt de cette notation est de pouvoir généraliser certaines relations.

Exemple : loi de Hess pour une réaction d'équation bilan $\sum_i \nu_i A_i = 0$

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(A_i)$$

Mise en oeuvre :

✍ Ecrire l'équation bilan de la réaction de combustion du propane C_3H_8 gazeux dans l'air (coefficient stoechiométrique 1 pour le propane). Quels sont les coefficients stoechiométriques algébriques des 3 espèces ?

✍ Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de réaction asociée à 25°C par application directe de la loi de Hess.

Espèce chimique	$\mathbf{\Delta_f H^\circ}$ $(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$
$C_3H_8(g)$	$-103{,}8$
$CO_2(g)$	$-393{,}5$
$H_2O(l)$	$-285{,}8$

3 2nd principe

Le premier principe permet de calculer l'énergie libérée par une réaction, mais ne renseigne pas sur le fait que cette réaction soit totale ou limitée. Le second principe va permettre de le faire, et de retrouver les notions d'activité, de quotient réactionnel et de constante d'équilibre. Pour cela, une nouvelle fonction thermodynamique va être introduite : l'enthalpie libre G.

3.1 Enthalpie libre : potentiel thermodynamique

On considère une réaction générale d'équation bilan $\sum_i \nu_i A_i = 0$ en réacteur thermostaté à la température T et sous la pression fixée P.
✍ Rappeler l'écriture du premier principe infinitésimal.

✍ Ecrire le second principe et montrer qu'il peut s'écrire sous la forme $\mathrm{d}G = -T\delta S_c$. Identifier la fonction G en fonction de H, T et S.

Définition : la fonction thermodynamique $\boxed{G = ...}$ est appelée **enthalpie libre** du système.

Propriété : au cours d'une évolution à T et P constantes d'un système de composition variable,
$dG = -T\delta S_c \leq 0$. **l'enthalpie libre ne peut que diminuer**. On dit que l'enthalpie libre est un **potentiel thermodynamique** pour ce type de transformation.

3.2 Identités thermodynamiques.

Pour un système de composition constante nous avions l'identité thermodynamique

$$dU = TdS - PdV$$

Pour un système de composition variable, l'expression devient :

$$\boxed{dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i}$$

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,
$\boxed{\mu_i \text{ le potentiel chimique de cette espèce } i.}$

T, P et μ_i sont intensives.
U, S, V, n_i sont extensives.
Cette expression ne se démontre pas. Elle est fondatrice. On peut exprimer la différentielle de l'enthalpie pour obtenir une nouvelle identité thermodynamique.

$$H =$$
$$dH =$$
$$dH =$$
$$\boxed{dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i}$$

Une dernière identité thermodynamique est la différentielle de l'enthalpie libre :

$$G =$$
$$dG =$$
$$dG =$$
$$\boxed{dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i}$$

3.3 Potentiel chimique

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.

$$dG = \mu_i dn_i \implies \mu_i = \frac{dG}{dn_i}, \text{ à } T, P \text{ et } n_j \text{ fixés.}$$
$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$$

Le potentiel chimique est l'enthalpie libre molaire partielle. Unité : $\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$.

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

$$\boxed{G = \sum_i n_i \mu_i}$$

3.4 Activité

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

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i}$$

$\mu_i^\circ(T)$ 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, $a_i = \dfrac{c_i}{c^\circ}$ avec c_i la concentration de l'espèce i et $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \mathrm{L^{-1}}$ la concentration standard.
- Pour un solvant, $a_i = 1$
- Pour un gaz, $a_i = \dfrac{P_i}{P^\circ}$ avec P_i la pression partielle, définie par $P_i = x_i P$ avec $x_i = \dfrac{n_i}{\sum n_{i,\text{gaz}}}$ la fraction molaire, et P la pression totale du mélange.

3.5 Exemples

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

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) = CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

✍ Donner l'expression des activiés a_i des espèces chimiques qui interviennent.

• On met en contact 1 mol de méthane et 5 mol de vapeur d'eau dans un réacteur à pression P maintenue constante. On donne le tableau d'avancement ci-dessous.

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

✍ Donner l'expression des activités a_i en fonction de la pression totale P, de la pression standard P°, et de l'avancement chimique ξ.

4 Equilibre 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.
À l'état final, $dG = 0$.

4.1 Enthalpie libre de réaction, critère d'évolution et condition d'équilibre

A T et P constants

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

On définit l'enthalpie libre de réaction :

$$\boxed{\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i}$$

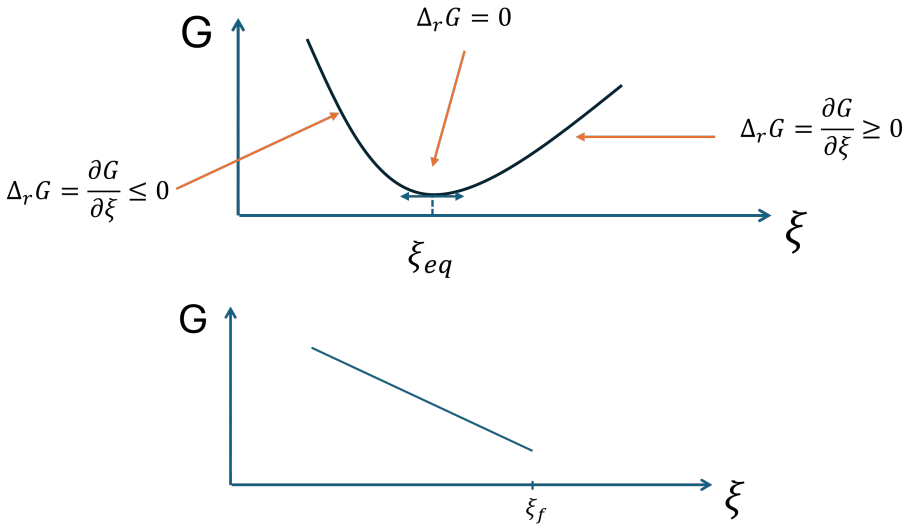
Le critère d'évolution devient donc

$$\boxed{dG = \Delta_r G d\xi \leq 0}$$

- si $\Delta_r G < 0$, $d\xi > 0$, le système va évoluer dans le sens direct.
- si $\Delta_r G > 0$, $d\xi < 0$, le système va évoluer dans le sens indirect.

A l'état final, G a atteint son minimum, $dG = \Delta_r G d\xi = 0$. Donc, $\Delta_r G = 0$ ou $d\xi = 0$.

- si $\Delta_r G = 0$, l'état final correspond à un état d'équilibre chimique.
- si $d\xi = 0$ et $\Delta_r G \neq 0$, l'état final correspond à l'épuisement complet du réactif limitant.



Courbe du haut : un équilibre est atteint.
Courbe du bas : l'état final n'est pas un état d'équilibre → épuisement d'un réactif.

Exemple : équilibre liquide-vapeur de l'eau, à T et P fixés.

$$H_2O(l) = H_2O(g)$$

$\Delta_r G =$

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

4.2 Enthalpie libre standard de réaction et quotient réactionnel

Reprenons l'expression de l'enthalpie libre de réaction, et injectons l'expression du potentiel chimique en fonction de l'activité

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

$$\Delta_r G =$$

$$\Delta_r G =$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$$

Définitions :
- Enthalpie standard de réaction $\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$
- Quotient réactionnel $Q_r = \Pi_i a_i^{\nu_i}$

4.3 Constante d'équilibre

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

À l'équilibre, $\Delta_r G = 0 \implies \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q_r = 0$.

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

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

$$\boxed{K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)}$$

4.4 Autre formulation du critère d'évolution et de la condition d'équilibre

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q_r$$
$$\Delta_r G = -RT \ln K^\circ(T) + RT \ln Q_r$$
$$\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^\circ(T)}\right)$$

$\Delta_r G < 0 \iff Q_r < K^\circ(T)$: évolution sens direct
$\Delta_r G > 0 \iff Q_r > K^\circ(T)$: évolution sens indirect

L'évolution se fait jusqu'à l'état équilibre, caractérisé par :

État d'équilibre : $\Delta_r G = 0 \iff Q_r = K^\circ(T)$

Exception : l'évolution peut parfois être stoppée par la disparition complète d'une espèce solide.
Dans ce cas l'état final ne correspond pas à un état d'équilibre, Q_r reste bloqué à une valeur inférieure à K°.

✍ Exemple : dissolution du sulfate de calcium.

Donnée : $K^\circ(298\text{ K}) = 4{,}9 \cdot 10^{-5}$

	$CaSO_4(s)$	=	Ca^{2+}	+	SO_4^{2-}
EI	c_I		0		0
en cours	$c_I - x$		x		x

Quotient réactionnel :

Supposons que l'équilibre est atteint. Calculer x_{eq}.

A quelle condition sur c_I l'équilibre est-il atteint ?

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

$$G =$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} =$$

$$\Delta_r G =$$

$$\boxed{\Delta_r G^\circ = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}$$

$\Delta_r H^\circ$ 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.

Il suffit donc de calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction à partir de la loi de Hess et de grandeurs tabulées.

$$\boxed{\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ} \qquad \boxed{\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ}$$

Avec S_i° l'entropie molaire standard de l'espèce i (ce n'est pas une entropie de formation).
Les entropies molaires standard des espèces gaz sont plus élevées que celles des phases condensées.

Interprétation du signe de $\Delta_r S^\circ$:
- $\Delta_r S^\circ > 0 \leftrightarrow$ la quantité de gaz augmente au cours de la réaction.
- $\Delta_r S^\circ < 0 \leftrightarrow$ la quantité de gaz diminue au cours de la réaction.

✍ Exemple de calcul de constante d'équilibre :

$$CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3H_2(g)$$

Données tabulées :

	$H_2(g)$	$CO(g)$	$H_2O(g)$	$CH_4(g)$
$\Delta_f H^\circ$ $(kJ \cdot mol^{-1})$		-110	-242	-75
S_m° $(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	131	198	189	186

Lois de Hess à 298 K :

$\Delta_r H^\circ$ =

$\Delta_r S^\circ$ =

Enthalpie libre en fonction de la température, en $J \cdot mol^{-1}$:

$\Delta_r G^\circ(T)$ =

Constante d'équilibre :

$K^\circ(T)$ =

Applications numériques :

$$K^\circ(298\ K) = 9{,}7 \cdot 10^{-26}\ ; \quad K^\circ(500\ K) = 4{,}5 \cdot 10^{-11}\ ; \quad K^\circ(1000\ K) = 2{,}95$$

Définition : la température d'inversion T_{inv} d'un équilibre chimique est telle que

$$\boxed{\Delta_r G^\circ(T_{inv}) = 0 \text{ et donc } K^\circ(T_{inv}) = 1}$$

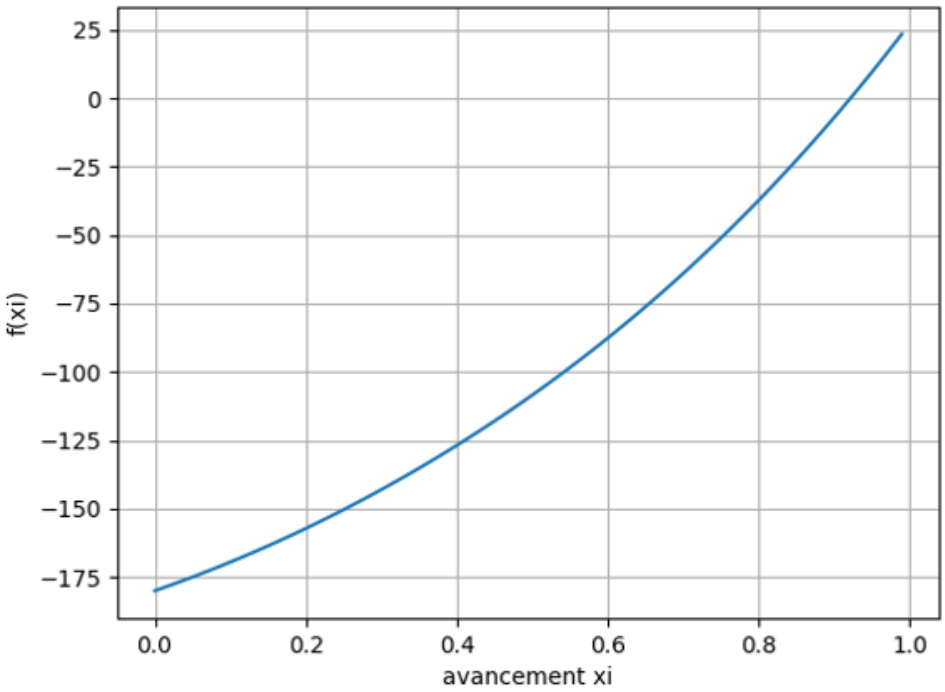
On a donc T_{inv} =.

Sur l'exemple proposé T_{inv} =

4.6 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 $P = 1$ bar et $T = T_{\text{inv}} = 958$ K.

Montrer que l'avancement final est solution de l'équation $0{,}27\xi^4 - 1(1-\xi)(5-\xi)(6+2\xi)^2 = 0$



Résolution numérique (Python)

```
# calcul de l'avancement a l'equilibre
# reformage du dihydrogene a 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])

# resolution par recherche dichotomique
xi_eq = bisect(f, 1e-10, 1 - 1e-10)

print("avancement a l'equilibre =", 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 : ξ_{eq} = 0,92 mol.