Thermodynamique chimique – Chapitre 2

TP : Évolution du taux d'avancement à l'équilibre

I. Description du problème

On étudie la réaction de synthèse de l'ammoniac :

$$\mathrm{N_{2(g)}} + 3\,\mathrm{H_{2(g)}} = 2\,\mathrm{NH_{3(g)}}$$

réalisée dans des proportions stœchiométriques, de façon isotherme à une température T et isobare à une pression P.

On souhaite tracer l'évolution en fonction de la température et de la pression du taux d'avancement à l'équilibre $\alpha_{\text{éq}}$, défini tel que :

$$\alpha_{\text{éq}} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{\xi_{\max}}$$

avec $\xi_{\text{éq}}$ l'avancement à l'équilibre et $\xi_{\max}$ l'avancement maximal. Ce taux d'avancement à l'équilibre vérifie une équation difficile à résoudre qui dépend de différents paramètres. Nous allons donc le calculer numériquement sous Python, afin de réaliser ensuite les tracés correspondants.

II. Détermination du taux d'avancement à l'équilibre

II.1. Enthalpie libre standard de réaction

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, l'enthalpie libre standard de réaction s'exprime en fonction de la température :

$$\Delta_{\mathrm{r}}G^\circ(T) = \Delta_{\mathrm{r}}H^\circ - T\,\Delta_{\mathrm{r}}S^\circ$$

comme $\Delta_{\mathrm{r}}H^\circ$ et $\Delta_{\mathrm{r}}S^\circ$ sont indépendantes de la température.

On donne les enthalpies standards de formation et les entropies molaires standards des différentes espèces, que l'on suppose indépendantes de la température :

	$\mathrm{N_{2(g)}}$	$\mathrm{H_{2(g)}}$	$\mathrm{NH_{3(g)}}$
$\Delta_{\mathrm{f}}H^\circ$ $(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	0	0	−45,9
S°_{m} $(\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})$	192	131	193

Application :

Calculons l'enthalpie standard de réaction $\Delta_{\mathrm{r}}H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_{\mathrm{r}}S^\circ$ pour la synthèse de l'ammoniac.

On obtient :

- $\Delta_{\mathrm{r}}H^\circ = 2\,\Delta_{\mathrm{f}}H^\circ(\mathrm{NH_{3(g)}}) - \Delta_{\mathrm{f}}H^\circ(\mathrm{N_{2(g)}}) - 3\,\Delta_{\mathrm{f}}H^\circ(\mathrm{H_{2(g)}}) = -91{,}8\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$;
- $\Delta_{\mathrm{r}}S^\circ = 2\,S^\circ_{\mathrm{m}}(\mathrm{NH_{3(g)}}) - S^\circ_{\mathrm{m}}(\mathrm{N_{2(g)}}) - 3\,S^\circ_{\mathrm{m}}(\mathrm{H_{2(g)}}) = -199\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$.

II.2. Équation vérifiée par le taux d'avancement à l'équilibre

Nous avons montré en cours qu'une transformation chimique vérifie à l'équilibre :

$$\Delta_{\mathrm{r}}G_{\text{éq}} = 0$$

avec :

$$\Delta_{\mathrm{r}}G_{\text{éq}} = \Delta_{\mathrm{r}}G^\circ(T) + RT\ln Q_{\mathrm{r,éq}} = \Delta_{\mathrm{r}}H^\circ - T\,\Delta_{\mathrm{r}}S^\circ + RT\ln Q_{\mathrm{r,éq}}$$

dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

Application :

Montrons que le quotient réactionnel à l'équilibre de la synthèse de l'ammoniac dans des proportions stœchiométriques peut s'exprimer :

$$Q_{\text{r,éq}} = \frac{16\,\alpha_{\text{éq}}^2\left(2-\alpha_{\text{éq}}\right)^2\left(P^\circ\right)^2}{27\left(1-\alpha_{\text{éq}}\right)^4\,P^2}.$$

On réalise un tableau d'avancement :

	$N_{2(g)}$	+	$3\,H_{2(g)}$	=	$2\,NH_{3(g)}$
$t=0$	n_0		$3\,n_0$		0
$t_{\text{éq}}$	$n_0-\xi_{\text{éq}}$		$3\,n_0-3\,\xi_{\text{éq}}$		$2\,\xi_{\text{éq}}$

On obtient à l'équilibre : $Q_{\text{r,éq}} = \dfrac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2}\,a_{H_2}^3} = \dfrac{\left(\frac{2\,\xi_{\text{éq}}}{n_{\text{tot,éq}}}\,\frac{P}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{n_0-\xi_{\text{éq}}}{n_{\text{tot,éq}}}\,\frac{P}{P^\circ}\right)\left(\frac{3\,n_0-3\,\xi_{\text{éq}}}{n_{\text{tot,éq}}}\,\frac{P}{P^\circ}\right)^3}$,
avec $n_{\text{tot,éq}} = n_0 - \xi_{\text{éq}} + 3\,n_0 - 3\,\xi_{\text{éq}} + 2\,\xi_{\text{éq}} = 2\left(2\,n_0-\xi_{\text{éq}}\right)$, soit :
$$Q_{\text{r,éq}} = \frac{16\,\xi_{\text{éq}}^2\left(2\,n_0-\xi_{\text{éq}}\right)^2\left(P^\circ\right)^2}{27\left(n_0-\xi_{\text{éq}}\right)^4\,P^2}.$$
Comme $\xi_{\max} = n_0$, on peut exprimer : $\xi_{\text{éq}} = \alpha_{\text{éq}}\,n_0$, d'où finalement :
$$Q_{\text{r,éq}} = \frac{16\,\alpha_{\text{éq}}^2\left(2-\alpha_{\text{éq}}\right)^2\left(P^\circ\right)^2}{27\left(1-\alpha_{\text{éq}}\right)^4\,P^2}.$$

On obtient alors l'équation à résoudre :

$$\Delta_r G_{\text{éq}} = \Delta_r H^\circ - T\,\Delta_r S^\circ + R\,T\ln\left[\frac{16\,\alpha_{\text{éq}}^2\left(2-\alpha_{\text{éq}}\right)^2\left(P^\circ\right)^2}{27\left(1-\alpha_{\text{éq}}\right)^4\,P^2}\right] = 0.$$

II.3. Méthode de dichotomie

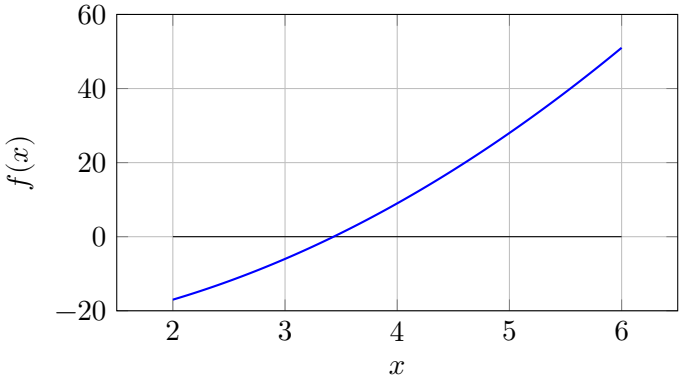
Pour résoudre l'équation précédente, nous allons utiliser la méthode de dichotomie. Elle consiste à chercher la solution d'une équation du type $f(x)=0$, avec f une fonction continue et monotone sur l'intervalle $[a,b]$ telle que $f(a)$ et $f(b)$ soient de signes opposés. On commence par calculer $f(c)$, avec $c=\dfrac{a+b}{2}$ le milieu de l'intervalle, d'où on en déduit que :

- si $f(c)=0$, alors c est la solution exacte de l'équation ;
- si $f(a)$ et $f(c)$ sont de signes opposés, alors la solution est sur l'intervalle $[a,c]$;
- si $f(a)$ et $f(c)$ sont de même signe, alors la solution est sur l'intervalle $[c,b]$.

Si la solution exacte n'est pas obtenue, on recommence sur le nouvel intervalle afin de réduire à nouveau de moitié la taille de l'intervalle contenant la solution, et ainsi de suite jusqu'à obtenir la solution exacte ou un encadrement suffisamment précis de la solution.

On peut illustrer les premières étapes de cette méthode sur la fonction $f(x) = 2\,x^2 + x - 27$ représentée ci-contre :

- On commence sur l'intervalle $[2, 6]$: comme $f(a = 2) < 0$ et $f(c = 4) > 0$, alors la solution est sur l'intervalle $[2, 4]$.
- On continue sur l'intervalle $[2, 4]$: comme $f(a = 2) < 0$ et $f(c = 3) < 0$, alors la solution est sur l'intervalle $[3, 4]$.
- ...



III. Écriture de l'algorithme

III.1. Algorithme de dichotomie

Application :

Écrivons une fonction `dichotomie(f,a,b,epsilon)` sous Python renvoyant la solution exacte ou une solution approchée d'une équation du type $f(x) = 0$ sur l'intervalle $[a, b]$ avec une précision ε en réalisant les étapes suivantes :

- définir $c = \dfrac{a+b}{2}$ le milieu de l'intervalle considéré :
  - si $f(c) = 0$, alors renvoyer c qui est la solution exacte ;
  - si $f(a) \times f(c) < 0$, alors la solution est sur l'intervalle $[a, c]$, et on pose $b = c$ pour l'étape suivante ;
  - si $f(a) \times f(c) > 0$, alors la solution est sur l'intervalle $[c, b]$, et on pose $a = c$ pour l'étape suivante ;
- recommencer sur le nouvel intervalle $[a, b]$ tant que la taille de cet intervalle est supérieure à ε ;
- renvoyer la solution approchée, que l'on prendra égale à la dernière valeur de c.

Écrivons une fonction `f(x)` renvoyant $f(x) = 2\,x^2 + x - 27$, puis appliquons l'algorithme de dichotomie à cette fonction sur l'intervalle $[2, 6]$ avec une précision $\varepsilon = 10^{-3}$ afin de retrouver la valeur approchée de la solution $x_0 \approx 3{,}433$.

III.2. Évolution du taux d'avancement à l'équilibre avec la température

Application :

En utilisant la bibliothèque `math`, écrivons une fonction `DeltarG(alpha)` renvoyant l'enthalpie libre de réaction de la synthèse de l'ammoniac dans des proportions stœchiométriques en fonction du taux d'avancement α, pour une température T et une pression P définies avant la fonction.
Écrivons un programme qui permet de générer pour des températures T comprises entre 300 K et 900 K avec un pas de 10 K :

- une liste `température` contenant ces températures T ;
- une liste `alphaéq` contenant les taux d'avancement à l'équilibre $\alpha_{\text{éq}}$ correspondant à ces températures T pour une pression $P = 1$ bar à l'aide de l'algorithme de dichotomie, en cherchant une valeur approchée de $\alpha_{\text{éq}}$ comprise entre $a = 0{,}001$ et $b = 0{,}999$ (pour éviter la divergence du logarithme) avec une précision $\varepsilon = 10^{-3}$.

En utilisant la bibliothèque `matplotlib.pyplot as plt`, traçons l'évolution du taux d'avancement à l'équilibre avec la température.

On visualise la diminution du rendement de la synthèse de l'ammoniac avec la température.

III.3. Évolution du taux d'avancement à l'équilibre avec la pression

Application :

Écrivons un programme qui permet de générer pour des pressions P comprises entre 1 bar et 100 bar avec un pas de 1 bar :

- une liste `pression` contenant ces pressions P ;
- une liste `alphaéq` contenant les taux d'avancement à l'équilibre $\alpha_{\text{éq}}$ correspondant à ces pressions P pour une température $T = 400\,\text{K}$ à l'aide de l'algorithme de dichotomie, en cherchant une valeur approchée de $\alpha_{\text{éq}}$ comprise entre $a = 0{,}001$ et $b = 0{,}999$ (pour éviter la divergence du logarithme) avec une précision $\varepsilon = 10^{-3}$.

En utilisant la bibliothèque `matplotlib.pyplot as plt`, traçons l'évolution du taux d'avancement à l'équilibre avec la pression.

On visualise l'augmentation du rendement de la synthèse de l'ammoniac avec la pression.