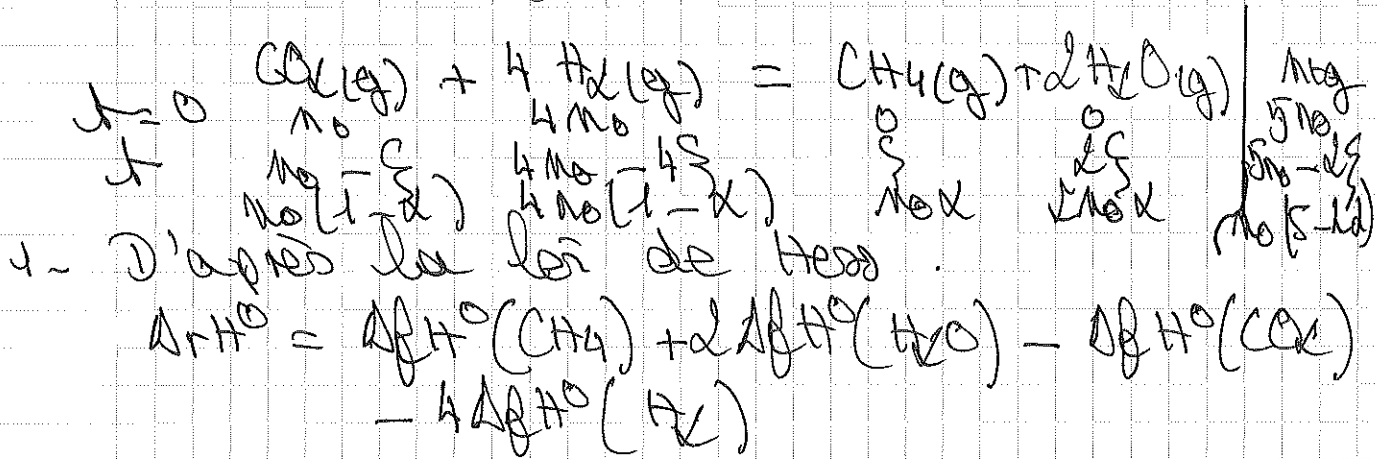


D'après
contrôle TSI 2015 (extrait)



$\Delta_r H^\circ = -164,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

réaction exothermique.

$\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{CH}_4) + 2 S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - S^\circ(\text{CO}) - 4 S^\circ(\text{H}_2)$

$\Delta_r S^\circ = -142,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Delta_r G^\circ = -2$, lorsque la réaction se déroule dans le sens direct, le désordre diminue d'où $\Delta_r S^\circ < 0$.

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

$K^\circ(T_1) = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(T_1)}{RT_1}} = e^{-\frac{\Delta_r H^\circ - T_1 \Delta_r S^\circ}{RT_1}}$

AN: $K^\circ(T_1) = e^{\frac{44,2 \cdot 10^3 - 673 \times 142,4}{8,314 \times 673}}$

$K^\circ(T_1) = 5840 > 10^3$

la réaction peut être considérée comme totale.

3 - D'après la relation de Van't Hoff

$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$

(2)

Si la température augmente la constante d'équilibre diminue. La réaction est favorisée à basse température.

Pour des raisons cinétiques, la vitesse de la réaction augmentant avec la température, on travaille avec une température plus élevée que la température ambiante pour avoir une vitesse suffisante.

$$4 - Q_r = \frac{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^4}$$

D'après la loi de Dalton :

$$p_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{tg}}} P$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{tg}}} P$$

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{tg}}} P$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{tg}}} P$$

$$Q_r = \frac{n_{\text{CH}_4} n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\text{O}_2}^2}{n_{\text{CO}_2} n_{\text{H}_2}^4} \frac{P^2}{P^2}$$

Si la pression augmente, le quotient de réaction diminue et devient inférieur à la constante d'équilibre d'où $\Delta_r G = - RT \ln \left(\frac{Q}{K^0(T)} \right) < 0$

La réaction sera donc favorisée à haute pression.

③

$$T_1 = 700^\circ\text{C} = 973\text{K}$$

$$K^0(T_1) = 0,66$$

$$K^0(T_2) = e^{-\frac{\Delta_r H^0 - T_2 \Delta_r S^0}{RT_2}}$$

② Utilisation de la loi de Van't Hoff.

$$\frac{d(\ln K^0(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Si on intègre entre T_1 et T_2 , on obtient :

$$\ln\left(\frac{K^0(T_2)}{K^0(T_1)}\right) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\ln\left(\frac{K^0(T_2)}{K^0(T_1)}\right) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$K^0(T_2) = K^0(T_1) e^{\frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$$\text{AV: } K^0(T_2) = 5840 \times e^{-\frac{164,7 \cdot 10^3}{8,31} \left(\frac{1}{675} - \frac{1}{973} \right)}$$

$$K^0(T_2) = 0,66$$

On résout le système d'avancement à l'aide des coeff^s de dissociation de CO_2 :

$$K = \frac{\xi}{n_0} \Rightarrow \xi = n_0 K$$

$$K^0(T_2) = \frac{K \times 4\alpha^2 \times (5 - 2\alpha)^2}{4^4 \times (1 - \alpha)^5} \quad \frac{\partial \alpha}{\partial K}$$

$$P = P^0 \sqrt{\frac{K^0(5 - 2\alpha)^2}{64 \times (1 - \alpha)^5 K^0(T_2)}}$$

AN:
$$P = \sqrt{\frac{0,6^3 \times (5 - 1,2)^2}{64 \times 0,4^5 \times 0,66}}$$

$$P = 2,4 \text{ bar}$$

6- Etude de l'effet de l'ajout de CO_2 =

Si on ajoute dn mole de CO_2 , dn_{eq} augmente de dn .

Calculons $\frac{dQ_r}{Q_r} = \alpha \frac{dn_{\text{eq}}}{n_{\text{eq}}} - \frac{dn_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}_2}}$

$$\frac{dQ_r}{Q_r} = \alpha \frac{dn}{n_{\text{eq}}} \left(1 - \frac{1}{2x_{\text{CO}_2}} \right)$$

Si $x_{\text{CO}_2} < \frac{1}{2}$ alors $\frac{1}{2x_{\text{CO}_2}} > 1$

$$\frac{dQ_r}{Q_r} < 0 \Rightarrow Q_r < K^0(T) \text{ déplacement}$$

dans le sens direct.

Si $x_{\text{CO}_2} > \frac{1}{2}$ alors $\frac{1}{2x_{\text{CO}_2}} < 1 \Rightarrow \frac{dQ_r}{Q_r} > 0$

$\Rightarrow Q_r > K^0(T) \Rightarrow \text{déplacement dans le sens inverse.}$

L'ajout de CO_2 favorisera la réaction dans le sens direct tant que $x_{\text{CO}_2} < \frac{1}{2}$