

Correction du DS n°4

I. Etude d'une combustion

1) La réaction étant totale, CO(g) et O₂(g) disparaissent et il se forme n₀ mol de CO₂(g). Le réacteur contient aussi n₀ = 2 mol de N₂(g).

2) Bilan réaction idéale ΔH = 0



La réaction idéale est monobare et adiabatique donc : $Q_P = \Delta H = 0$. On décompose :

$$0 = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 \text{ avec :}$$

$$\Delta H_1 = \Delta n H^\circ(T_0) \quad \text{J.F.} = \Delta n H^\circ(T_0) n_0$$

$$\Delta H_2 = (n_0 c_{p,m}(\text{CO}_2) + 2 n_0 c_{p,m}(\text{N}_2)) (T_F - T_0)$$

On en déduit :

$$T_F = T_0 - \frac{\Delta n H^\circ(T_0)}{c_{p,m}(\text{CO}_2) + 2 c_{p,m}(\text{N}_2)}$$

$$\text{AN } T_F = 3270 \text{ K}$$

(cet ordre de grandeur est cohérent pour une température de flamme).

3) On calcule ΔnS en utilisant sa définition

$$\Delta n S = 5 \ln(\text{CO}_2) - 5 \ln(\text{CO}) - \frac{1}{2} 5 \ln(\text{O}_2)$$

$$= 243,4 - 197,3 - 0,5 \times 205 = -8,4 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(en accord avec le fait que le nombre de gaz diminue)

$$\Delta n G^\circ(T) = -283 \cdot 10^3 + 864 T \text{ J.mol}^{-1}$$

On en déduit :

$$K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta n G^\circ(T)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta n S^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta n H^\circ}{RT}\right)$$

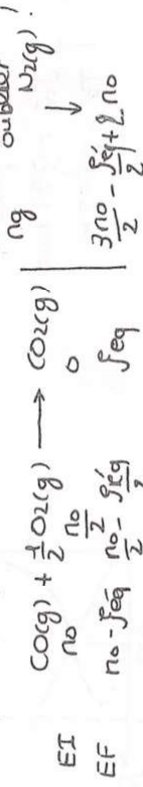
qui est de la forme demandée, à condition de passer :

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \exp\left(\frac{\Delta n S^\circ}{R}\right) = 305 \cdot 10^{-5} \\ B = -\frac{\Delta n H^\circ}{R} = 341 \cdot 10^4 \text{ K} \end{array} \right. \quad \text{AN}$$

4) L'état final est un équilibre à la température T_F. On applique la loi d'action des masses :

$$K^\circ(T_F) = \frac{c_{\text{CO}_2}}{c_{\text{CO}} \sqrt{c_{\text{O}_2}}} = \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}} \sqrt{x_{\text{O}_2}}} \sqrt{\frac{P^\circ}{P}}$$

Un bilan de matière donne :



Nous avons donc :

$$n_g = \frac{1}{2} n_0 - \frac{1}{2} n_0$$

En reportant dans la LAM, nous obtenons

$$K^\circ(T_F) = \frac{\frac{1}{2} n_0 - \frac{1}{2} n_0}{n_0 - \frac{1}{2} n_0} \sqrt{\frac{\frac{1}{2} n_0 - \frac{1}{2} n_0}{n_0 - \frac{1}{2} n_0}}$$

5) Notons Q_{réq} la valeur du quotient réactionnel à l'équilibre :

$$R_A Q(\text{réq}) = R_A K^\circ = R_A \frac{B}{T_F} \quad (\Rightarrow) \quad \frac{B}{T_F} = R \left(\frac{Q(\text{réq})}{A} \right)$$

et donc $T_F = \frac{B}{R \left(\frac{Q(\text{réq})}{A} \right)}$ AN : T_F = 2500 K pour réq = 98 mol

2

6) On reprend le même raisonnement qu'à la question 1, mais avec un avancement final ξ_{eq}

$$T_F = T_0 - \frac{\Delta n H^{\circ}(T_0) \xi_{eq}}{C_{p,TOT}} = 82(\xi_{eq})$$

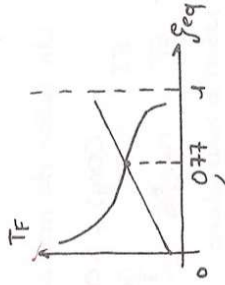
$$\text{avec } C_{p,TOT} = (n_0 - \xi_{eq}) C_{p,m}(CO) + 95(n_0 - \xi_{eq}) C_{p,m}(O_2) + \xi_{eq} C_{p,m}(CO_2) + 2n_0 C_{p,m}(N_2)$$

A.N. $T_F = 2500 \cdot k$ si $\xi_{eq} = 0,8 \text{ mol}$.
 (on obtient bien une température inférieure au cas précédent car il faut chauffer une partie des réactifs)

7) On peut reporter les figures donnant ξ_2 sur le graphe de ξ_1 . Le point noir qui correspond à l'intersection des deux courbes.

On trouve aux environs de lecture près :

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi_{eq} \approx 0,77 \text{ mol} \\ T_F \approx 2572 \text{ K} \end{array} \right.$$



II. Equilibre de Deacon

1) $\Delta n S^{\circ} = - \frac{d \ln K^{\circ}}{dT} = -1305 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta n H^{\circ} = \Delta n G^{\circ} + T \Delta n S^{\circ}$
 donc $\Delta n H^{\circ} = -1455 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ← réaction exothermique.

$\Delta n S^{\circ} < 0$ car les produits (4 moles de gaz) sont moins désordonnés que les réactifs (5 moles de gaz).

2) $K^{\circ}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta n G^{\circ}(T)}{RT}\right) = \frac{53}{AN}$

3) De façon générale, $\Delta n G = \Delta n G^{\circ}(T) + RT \ln Q_I$ où Q_I est le quotient réactionnel initial :

$$Q_I = \frac{C_{CO_2}^2 \cdot C_{H_2O}^2 \times \left(\frac{P^{\circ}}{P}\right)^{-2}}{C_{CH_4}^4 \cdot C_{CO}^2} = \frac{n_{CO_2}^2 \times n_{H_2O}^2 \times n_{H_2}^2 \times n_{O_2}}{n_{CH_4}^4 \times n_{CO}^2}$$

$Q_I = 0$ donc $\Delta n G \rightarrow -\infty$, la réaction va dans le sens \rightarrow (seule possibilité !)

4) $4 \text{ HCO(g)} + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{g}) + 2 \text{ CO}_2(\text{g})$ | n_g
 EF $4n_0 - 4\xi_f$ | $n_0 - \xi_f$ | $2\xi_f$ | $2\xi_f$ | $5n_0 - \xi_f$

Par définition : $\tau = \frac{4\xi_f}{4n_0} = \xi_f/n_0$, donc

$$C_{H_2O} = \frac{4n_0 - 4\xi_f}{5n_0 - \xi_f} = \frac{4(1-\tau)}{5-2\tau} \quad C_{H_2O} = C_{CO_2} = \frac{2\xi_f}{5n_0 - \xi_f} = \frac{2\tau}{5-2\tau}$$

$$Q_f = \frac{(2\tau)^4 (5-2\tau)^{-2}}{4^4 (1-\tau)^5} = \frac{\tau^4 (5-2\tau)^{-2}}{16 (1-\tau)^5}$$

6) En utilisant la calculatrice, on obtient par résolution avec $Q_{eq} = K^{\circ} = 53$:
 $\tau_{eq} \approx 0,62$.