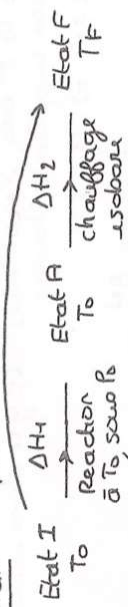


Correction du DS n°5

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 2 n₀ = 2 mol de N₂(g).

Bilan réaction réelle ΔH = 0



La réaction réelle est monobare et adiabatique donc : QP = ΔH = 0. On décompose :

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

$$\begin{aligned} \bullet \Delta H_1 &= \Delta n H^\circ(T_0) \text{ JF} = \Delta n H^\circ(T_0) n_0 \\ \bullet \Delta H_2 &= (n_0 c_{pm}(\text{CO}_2) + 2 n_0 c_{pm}(\text{N}_2)) (T_F - T_0) \end{aligned}$$

On en déduit :

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

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

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

2) On calcule ΔnS en utilisant sa définition

$$\begin{aligned} \Delta nS &= 5 \text{ mol}(\text{CO}_2) - 5 \text{ mol}(\text{CO}) - \frac{1}{2} 5 \text{ mol}(\text{O}_2) \\ &= 2434 - 1973 - 0.5 \times 205 = -864 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \text{d'où, dans l'approximation d'Eddingham :} & \quad \Delta nG^\circ(T) = -283 \cdot 10^3 + 864 T \text{ J.mol}^{-1} \end{aligned}$$

On en déduit :

$$K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta nG^\circ(T)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta nS}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta nH^\circ}{RT}\right)$$

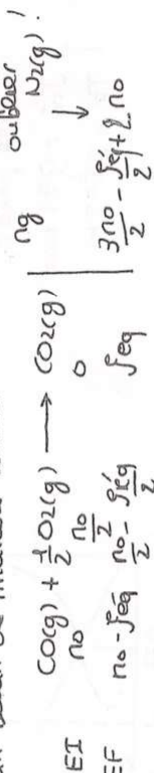
qui est de la forme demandée, à condition de passer :

$$\begin{cases} A = \exp\left(\frac{\Delta nS}{R}\right) = 305 \cdot 10^{-5} \\ B = -\frac{\Delta nH^\circ}{R} = 341 \cdot 10^4 \text{ K} \end{cases}$$

2b) L'état final est un équilibre à la température T_F. On applique la loi d'action des masses :

$$K^\circ(T_F) = \frac{a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CO}} a_{\text{O}_2}} = \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}} x_{\text{O}_2}} \sqrt{\frac{p^\circ}{p}} \quad \text{avec } \frac{1}{\sqrt{p}} = \frac{1}{p}$$

Un bilan de matière donne :



Nous avons donc :

$$n_g = \frac{3}{2} n_0 - f_{\text{eq}}$$

En reportant dans la LAM, nous obtenons

$$K^\circ(T_F) = \frac{f_{\text{eq}}}{n_0 - f_{\text{eq}}} \sqrt{\frac{3}{2} \frac{n_0 - f_{\text{eq}}}{n_0 - f_{\text{eq}}}}$$

2c) Notons Q(f_{eq}) la valeur du quotient réactionnel à l'équilibre :

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

et donc

$$T_F = \frac{B}{R \left(\frac{Q(f_{\text{eq}})}{A} \right)} \quad AN : T_F = 2500 \text{ K pour } f_{\text{eq}} = 0.8 \text{ mol}$$

2

3) On reprend la même raisonnerement qu'à la question 1. mais avec un avancement final ξ_{eq}

$$T_F = T_0 - \frac{\Delta H^0(T_0) \xi_{eq}}{C_{p,TOT}} = 82(\xi_{eq})$$

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

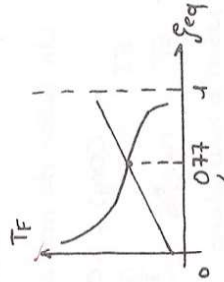
A.N. $T_F = 2500. K$ si $\xi_{eq} = 0.8 \text{ mol}$. (on obtient bien une température inférieure au cas précédent car il faut chauffer une partie des réactifs)

4) On peut reporter la figure donnant ξ_2 sur le graphique de ξ_1 . Le point d'intersection correspond à l'intersection des deux courbes.

On trouve aux environs de

lecture près :

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi_{eq} \approx 0.77 \text{ mol} \\ T_F \approx 2572 K \end{array} \right.$$



II. Equilibre de Deacon

1) $\Delta H^0 = - \frac{d\Delta G^0}{dT} = -1305 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ et $\Delta H^0 = \Delta H^0(T) + T \Delta S^0$
donc $\Delta H^0 = -1155 \text{ KJ.mol}^{-1}$ réaction exothermique.

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

2) $K^0(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G^0(T)}{RT}\right) = \frac{AN}{AN}$

3) De façon générale, $\Delta G = \Delta G^0(T) + RT \ln Q_I$ où Q_I est le quotient réactionnel initial :

$$Q_I = \frac{X_{CO_2}^2 X_{H_2O}^2}{X_{H_2}^4 X_{CO}^2} \times \left(\frac{P}{P^0}\right)^2 = \frac{n_{H_2O}^2 \times n_{CO_2}^2}{n_{H_2}^4 \times n_{CO}^2} \times n_{tot}^2$$

$Q_I = 0$ donc $\Delta G \rightarrow -\infty$, la réaction va donc se faire (seule possible !)

4) $4HCO(g) + O_2(g) = 2H_2O(g) + 2CO_2(g)$

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

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

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

6) En utilisant la calculatrice, on obtient par résolution avec $Q_{eq} = K^0 = 53$: $\xi_{eq} \approx 0.62$.