

## Partie I — Le manchot empereur (CCINP PC 2021)

## 1 Généralités

1. La norme de  $\vec{j}_{\text{th}}$  représente une puissance transférée par unité de surface. Elle s'exprime en  $\boxed{\text{W} \cdot \text{m}^{-2}}$ .

2. La température ne dépendant que de  $\rho$ , on a

$$\vec{\text{grad}} T = \frac{dT}{d\rho} \vec{e}_\rho$$

La loi de Fourier  $\vec{j}_{\text{th}} = -\vec{\text{grad}} T$  s'écrit  $\vec{j}_{\text{th}} = -\lambda \frac{dT}{d\rho} \vec{u}_\rho$ .

Le signe moins indique de le transfert thermique s'effectue des régions où la température est élevée vers les régions où la température est faible (« du chaud vers le froid »).

3. Pour le système considéré, le bilan d'énergie pendant  $dt$  s'écrit

$$d(\delta U) = \delta Q_{\text{reçu}}.$$

En régime stationnaire, son énergie  $\delta U$  est constante, et  $d(\delta U) = 0$ . On a alors

$$0 = \Phi(\rho) dt - \Phi(\rho + d\rho) dt = -\frac{d\Phi}{d\rho} d\rho dt.$$

Le flux thermique vaut

$$\Phi(\rho) = 2\pi\rho\ell j_Q(\rho) = -2\pi\lambda\ell\rho \frac{dT}{d\rho}.$$

De  $\frac{d\Phi}{d\rho} = 0$ , on déduit

$$\frac{d}{d\rho} \left( \rho \frac{dT}{d\rho} \right) = 0$$

d'où

$$\rho \frac{dT}{d\rho} = A,$$

soit

$$\frac{dT}{d\rho} = \frac{A}{\rho}.$$

On a alors

$$T(\rho) = A \ln \rho + B.$$

Les conditions aux limites sont

$$\begin{cases} T_1 = A \ln R_1 + B \\ T_2 = A \ln R_2 + B \end{cases}$$

On en déduit par soustraction

$$T_1 - T_2 = A \ln(R_1/R_2)$$

d'où

$$A = \frac{T_1 - T_2}{\ln(R_1/R_2)}.$$

On a alors

$$B = T_1 - \frac{T_1 - T_2}{\ln(R_1/R_2)} \ln R_1.$$

On en déduit

$$T(\rho) = \frac{T_1 - T_2}{\ln(R_1/R_2)} \ln \rho + T_1 - \frac{T_1 - T_2}{\ln(R_1/R_2)} \ln R_1$$

soit

$$T(\rho) = \frac{T_1 - T_2}{\ln(R_1/R_2)} \ln(\rho/R_1) + T_1.$$

4. La résistance thermique du milieu est définie par

$$R_{\text{th}} = \frac{T_1 - T_2}{\Phi_{1 \rightarrow 2}}.$$

Le flux vaut

$$\Phi_{1 \rightarrow 2} = -2\pi\lambda\ell\rho \frac{dT}{d\rho} = -2\pi\lambda\ell \frac{T_1 - T_2}{\ln(R_1/R_2)}.$$

On en déduit

$$R_{\text{th}} = \frac{1}{2\pi\lambda\ell} \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right).$$

## 2 Détermination du métabolisme du manchot

5. La masse du manchot considéré comme un cylindre de rayon  $R$  et de longueur  $\ell$ , sa masse vaut

$$m = \rho_e \pi R^2 \ell.$$

On en déduit

$$R = \sqrt{\frac{m}{\rho_e \pi \ell}} = \sqrt{\frac{30}{10^3 \times \pi \times 1,2}}$$

soit  $\boxed{R \approx 9 \text{ cm}}$ .

On retrouve bien l'ordre de grandeur de la valeur  $R = 10 \text{ cm}$  adoptée.

6. Prenons comme système un cylindre de rayon  $R_2$  englobant le manchot. Le bilan d'énergie entre  $t$  et  $t + dt$  en régime stationnaire s'écrit

$$0 = -\Phi_{\text{th}} dt + \mathcal{P}_m dt$$

d'où

$$\boxed{\Phi_{\text{th}} = \mathcal{P}_m}.$$

7. Les couches recouvrant le manchot sont traversées par le même flux thermique; elles sont donc associées **en série**.

Les résistances thermiques des différentes couches sont :

— pour la graisse

$$R_{th,g} = \frac{1}{2\pi\lambda_g\ell} \ln\left(\frac{R+e_g}{R}\right);$$

— pour le duvet

$$R_{th,a} = \frac{1}{2\pi\lambda_a\ell} \ln\left(\frac{R+e_g+e_a}{R+e_g}\right);$$

— pour les plumes

$$R_{th,p} = \frac{1}{2\pi\lambda_p\ell} \ln\left(\frac{R+e_g+e_a+e_p}{R+e_g+e_a}\right).$$

L'association en série a pour résistance thermique équivalente

$$R_{th,1} = R_{th,g} + R_{th,a} + R_{th,p}$$

soit

$$R_{th,1} = \frac{1}{2\pi\ell} \left[ \frac{1}{\lambda_g} \ln\left(\frac{R+e_g}{R}\right) + \frac{1}{\lambda_a} \ln\left(\frac{R+e_g+e_a}{R+e_g}\right) + \frac{1}{\lambda_p} \ln\left(\frac{R+e_g+e_a+e_p}{R+e_g+e_a}\right) \right]$$

On calcule  $R_{th,1} = 1,07 \text{ K}\cdot\text{W}^{-1}$ .

8. Le flux thermique conducto-convectif à travers la face extérieure est

$$\Phi_{cc} = h(T_p - T_e)S.$$

La résistance thermique associée à ce transfert est définie par

$$T_p - T_e = R_{th,cc}\Phi_{cc}$$

d'où

$$R_{th,cc} = \frac{1}{hS}.$$

9. Le flux radiatif à travers la face extérieure est

$$\Phi_r = \varphi_r S = 4\sigma S T_e^3 (T_p - T_e).$$

La résistance thermique associée à ce transfert est définie par

$$T_p - T_e = R_r \Phi_r$$

d'où

$$R_r = \frac{1}{4\sigma T_e^3 S}.$$

10. Les flux conducto-convectif et radiatifs sont associés à la même différence de température  $T_p - T_e$  de part et d'autre de l'interface. Les résistances thermiques correspondantes sont donc associées **en parallèle**.

► Les flux total est donné par la somme des flux conducto-convectif et radiatifs, en accord avec une association en parallèle.

La résistance équivalente est donnée par

$$\frac{1}{R_{th,2}} = \frac{1}{R_{cc}} + \frac{1}{R_r} = hS + 4\sigma T_e^3 S$$

soit

$$R_{th,2} = \frac{1}{hS + 4\sigma T_e^3 S}.$$

La surface extérieure du plumage étant

$$S = 2\pi(R + e_g + e_a + e_p)\ell$$

on calcule  $R_{th,2} = 3,7 \times 10^{-2} \text{ K}\cdot\text{W}^{-1}$ .

11. La flux thermique total émis par conducto-convection et radiation est égal au flux thermique ayant traversé les couches de graisse de duvet et de plumes. Les résistances thermiques  $R_{th,1}$  et  $R_{th,2}$  sont donc **en série**.

La résistance thermique totale est donc

$$R_{tot} = R_{th,1} + R_{th,2}.$$

On calcule  $R_{tot} = 1,1 \text{ KW}^{-1}$ .

Le flux thermique issu du manchot est donc donné par

$$T_i - T_e = R_{tot}\Phi_{th}.$$

En régime stationnaire, un bilan d'énergie en prenant le manchot comme système conduit à

$$0 = -\Phi_{th} + \mathcal{P}_m,$$

d'où

$$\mathcal{P}_m = \frac{T_i - T_e}{R_{tot}}.$$

On calcule

$$\mathcal{P}_m = \frac{37,7 - (-17)}{1,1}$$

soit  $\mathcal{P}_m = 50 \text{ W}$ .

On obtient le résultat attendu.

12. Lorsque les manchots sont regroupés, seuls les manchots à l'extérieur du groupe sont en contact avec l'air froid extérieur. Les manchots à l'intérieur sont dans un environnement plus chaud : le flux thermique qui s'échappe de ces manchots est donc plus faible, et il en est de même pour la puissance métabolique nécessaire pour maintenir leur température constante.

## Partie II — Autour d'une centrale nucléaire (Centrale PSI 2024)

### Évolution de la température entre le cœur du combustible et le fluide caloporteur

1. La surface latérale d'un crayon avec sa gaine est  $\pi dH$ .

Pour l'ensemble des  $N$  crayons, on obtient

$$S_{\text{tot}} = N\pi dH.$$

2. Système : le tube de hauteur  $H$ , compris entre  $r$  et  $r + dr$ , de volume  $2\pi r H dr$ .

En régime stationnaire, le bilan d'énergie entre  $t$  et  $t + dt$  s'écrit

$$\begin{aligned} 0 &= \phi(r) dt - \phi(r + dr) dt + P_v 2\pi r H dr dt \\ &= -\frac{d\phi}{dr} dr dt + P_v 2\pi r H dr dt. \end{aligned}$$

Le flux vaut

$$\phi(r) = 2\pi r H j_Q(r) = -2\pi \lambda_2 r H \frac{dT}{dr}$$

d'où

$$0 = 2\pi \lambda_2 H \frac{d}{dr} \left( r \frac{dT}{dr} \right) + P_v 2\pi r H.$$

Après simplification on obtient

$$\frac{d}{dr} \left( r \frac{dT}{dr} \right) + Ar = 0 \quad \text{avec} \quad A = \frac{P_v}{\lambda_2}.$$

3. Intégrons l'expression précédente :

$$r \frac{dT}{dr} = -\frac{P_v}{2\lambda_2} r^2 + C_1$$

soit

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{P_v}{2\lambda_2} r + \frac{C_1}{r}.$$

Intégrons une nouvelle fois :

$$T(r) = -\frac{P_v}{4\lambda_2} r^2 + C_1 \ln r + C_2,$$

où  $C_1$  et  $C_2$  sont deux constantes.

La température ne peut pas tendre vers l'infini quand  $r \rightarrow 0$ ; il faut donc  $C_1 = 0$ , et

$$T(r) = -\frac{P_v}{4\lambda_2} r^2 + C_2.$$

Dans le combustible, on a  $T(R_3) = T_2$ , soit

$$T_2 = -\frac{P_v}{4\lambda_2} R_3^2 + C_2.$$

On en déduit

$$T(r) = T_2 + \frac{P_v}{4\lambda_2} (R_3^2 - r^2).$$

4. On utilise la continuité du flux thermique à l'interface entre le crayon et la gaine.

Le vecteur densité de courant thermique dans le crayon est donné par

$$j_Q(r) = -\lambda_2 \frac{dT}{dr} = \frac{P_v}{2} r.$$

Dans la gaine, le flux à l'interface est donné par la loi de Newton<sup>1</sup> :

$$j_{cc}(R_3) = h_2(T_2 - T_3).$$

La continuité  $j_Q(R_3) = j_{cc}(R_3)$  s'écrit

$$\frac{P_v}{2} R_3 = h_2(T_2 - T_3),$$

d'où

$$T_3 = T_2 - \frac{P_v R_3}{2h_2}.$$

Le volume d'un crayon est

$$V_1 = \pi \left( \frac{d}{2} - e \right)^2 H = \pi (d - 2e)^2 \frac{H}{4}.$$

La puissance thermique fournie par les  $N$  crayons s'écrit donc

$$P_1 = NP_v V_1 = NP_v \pi (d - 2e)^2 \frac{H}{4}. \quad (1)$$

On a de plus

$$R_3 = \frac{d}{2} - e = \frac{d - 2e}{2},$$

d'où

$$T_3 = T_2 - \frac{1}{2h_2} \frac{4P_1 (d - 2e)}{N\pi H (d - 2e)^2 \times 2}$$

soit

$$T_3 = T_2 - \frac{P_1}{\pi h_2 N H (d - 2e)}.$$

5. Effectuons un bilan d'énergie sur un cylindre de rayon  $r \in ]R_3, R_4[$  et de hauteur  $H$  :

$$\begin{aligned} 0 &= -\phi(r) + P_v \frac{\pi (d - 2e)^2 H}{4} \\ &= 2\pi r H \lambda_3 \frac{dT}{dr} + P_v \frac{\pi (d - 2e)^2 H}{4} \end{aligned}$$

d'où

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{P_v (d - 2e)^2}{8\lambda_3 r}.$$

Intégrons :

$$T(r) = -\frac{P_v (d - 2e)^2}{8\lambda_3} \ln r + B,$$

où  $B$  est une constante.

1. Même si ça peut surprendre dans un solide... Admettons que cela modélise un contact non parfait entre le cœur et la gaine.

On a  $T(R_4) = T_4$ , soit

$$T_4 = -\frac{P_V(d-2e)^2}{8\lambda_3} \ln R_4 + B.$$

On en déduit

$$T(r) = T_4 - \frac{P_V(d-2e)^2}{8\lambda_3} \ln\left(\frac{r}{R_4}\right).$$

D'après (1) on a

$$P_V(d-2e)^2 = \frac{4P_1}{\pi NH}$$

d'où

$$T(r) = T_4 - \frac{4P_1}{8\pi NH\lambda_3} \ln\left(\frac{r}{R_4}\right) = T_4 - \frac{P_1}{2\pi NH\lambda_3} \ln\left(\frac{r}{R_4}\right).$$

D'après la question 1, on a

$$S_{\text{tot}} = N\pi dH = N\pi H2R_4$$

d'où

$$T(r) = T_4 - \frac{P_1 R_4}{\lambda_3 S_{\text{tot}}} \ln\left(\frac{r}{R_4}\right).$$

**6.** On exprime la continuité du flux thermique à l'interface gaine/fluide pour déterminer  $T_4$ .

Dans la gaine, on a

$$j_Q(r) = -\lambda_3 \frac{dT}{dr} = \frac{P_1 R_4}{S_{\text{tot}}} \frac{1}{r}.$$

Dans le fluide, à l'interface, on a

$$j_{cc} = h_4(T_4 - T_5).$$

La continuité  $j_Q(R_4) = j_{cc}$  donne

$$\frac{P_1}{S_{\text{tot}}} = h_4(T_4 - T_5)$$

d'où

$$T_4 = T_5 + \frac{P_1}{S_{\text{tot}} h_4} = T_5 + \frac{P_1}{2\pi R_4 H N h_4}.$$

On calcule

$$T_4 = 303 + \frac{2776 \times 10^6}{2 \times \pi \times 4,75 \times 10^{-3} \times 3,66 \times 41\,448 \times 25 \times 10^3}$$

soit  $T_4 = 328 \text{ °C}$ .

D'après la question 5, on a

$$T_3 = T_4 - \frac{P_1 R_4}{\lambda_3 S_{\text{tot}}} \ln\left(\frac{R_3}{R_4}\right) = T_4 - \frac{P_1}{2\pi \lambda_3 N H} \ln\left(\frac{R_3}{R_4}\right).$$

On calcule

$$T_3 = 328 - \frac{2776 \times 10^6}{2 \times \pi \times 16 \times 41\,448 \times 3,66} \ln \frac{4,15}{4,75}$$

soit  $T_3 = 352 \text{ °C}$ .

D'après la question 4, on a

$$T_2 = T_3 + \frac{P_1}{\pi h_2 N H (d-2e)}.$$

On calcule

$$T_2 = 352 + \frac{2776 \times 10^6}{\pi \times 10 \times 10^3 \times 41\,448 \times 3,66 \times (9,5 - 1,2) 10^{-3}}$$

soit  $T_2 = 422 \text{ °C}$ .

On a

$$T_1 = T_2 + \frac{P_V R_3^2}{4\lambda_2} = T_2 + \frac{P_1 R_3^2}{\pi \lambda_2 (d-2e)^2 H N}.$$

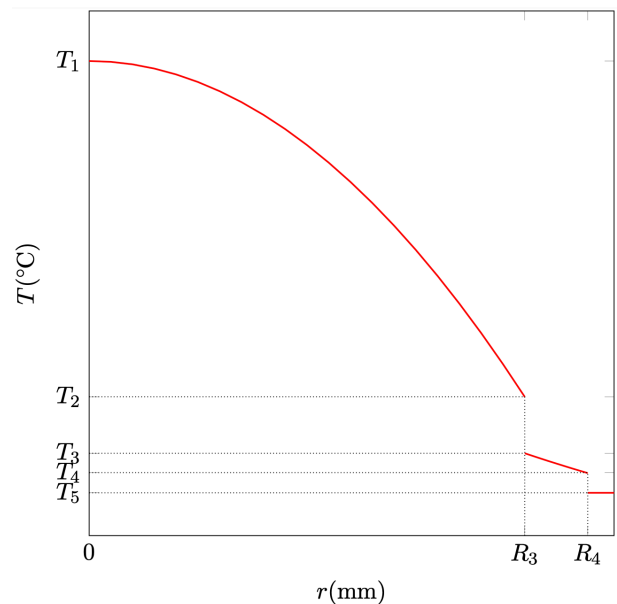
On calcule

$$T_1 = 422 + \frac{2776 \times 10^6 \times (4,15 \times 10^{-3})^2}{\pi \times 3,5 \times [(9,5 - 1,2) 10^{-3}]^2 \times 3,66 \times 41\,448}$$

soit

$$T_1 = 838 \text{ °C}.$$

**7.** Profil de température  $T(r)$  :



**8.** Une panne de pressuriseur entraîne une baisse de pression dans le circuit primaire, donc une baisse de température de vaporisation de l'eau, d'où un risque de vaporisation de l'eau, qui conduit à une mauvaise évacuation de la puissance dégagée par le combustible (diminution du coefficient d'échange, perturbation des pompes de circulation) et à un risque d'accident par fusion du combustible.

Quelques pistes pour évacuer une puissance plus importante :

- augmenter la surface d'échange entre le combustible et le fluide;
- augmenter le débit du fluide dans le circuit pressurisé (ça revient à augmenter  $h_4$ );
- utiliser un fluide caloporteur ayant une capacité calorifique plus élevée ou une meilleure conductivité thermique.

## Partie III — Prospection électrique des sols (Centrale MP 2018)

1. On considère le parallélépipède d'axe  $Ox$ , parcouru par la densité de courant uniforme  $\vec{j} = j \vec{e}_x$ . L'intensité vaut  $I = jS$ .

La loi d'Ohm donne le champ électrique

$$\vec{E} = \frac{\vec{j}}{\sigma} = \rho j \vec{e}_x.$$

On a

$$\overrightarrow{\text{grad}} V = \frac{dV}{dx} \vec{e}_x = -\vec{E} = -\rho j \vec{e}_x.$$

En notant  $V_1 = V(x=0)$  et  $V_2(x=L)$ , on a

$$V_1 - V_2 = \rho j L = \frac{\rho L}{S} I.$$

De la loi d'Ohm  $V_1 - V_2 = RI$  on déduit

$$R = \frac{\rho L}{S}.$$

2. On utilise un courant alternatif très basse fréquence pour éviter l'accumulation de charges électriques au niveau des électrodes par électrolyse des solutions aqueuses du sous-sol.

3. La terre étant considérée comme homogène, le vecteur densité volumique de courant a pour forme, en coordonnées sphériques de centre  $A$  :

$$\vec{j}(M) = j(r) \vec{e}_r.$$

Les lignes de courant sont donc des demi-droites issues de  $A$ .

L'intensité est le flux de  $\vec{j}$  à travers la demi-sphère de rayon  $r$ , soit

$$I = 2\pi r^2 j(r).$$

On a donc

$$\vec{j} = \frac{I}{2\pi r^2} \vec{e}_r.$$

4. Le champ électrique est donné par la loi d'Ohm locale  $\vec{E} = \rho \vec{j}$ , soit

$$\vec{E} = \frac{\rho I}{2\pi r^2} \vec{e}_r.$$

On a

$$\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} V_A = -\frac{dV_A}{dr} \vec{e}_r,$$

d'où en intégrant

$$V_A(r) = \frac{\rho I}{2\pi r} + C.$$

En prenant le potentiel nul à grande distance, on a  $C = 0$ , d'où

$$V_A(r) = \frac{\rho I}{2\pi r}.$$

5. On a établi

$$V_A(P) = \frac{\rho I}{2\pi r_A}.$$

Compte tenu du sens du courant en  $B$ , on a

$$V_B(P) = -\frac{\rho I}{2\pi r_B}.$$

Le potentiel électrique en  $P$  est donné par

$$V(P) = V_A(P) + V_B(P)$$

soit

$$V(P) = \frac{\rho I}{2\pi} \left( \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \right).$$

Une équipotentielle correspond à  $V(P) = V_0$  constant, soit

$$\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} = \text{Cte.}$$

6. On a

$$V_M = \frac{\rho I}{2\pi} \left( \frac{1}{AM} - \frac{1}{BM} \right)$$

et

$$V_N = \frac{\rho I}{2\pi} \left( \frac{1}{AN} - \frac{1}{BN} \right).$$

La différence de potentiel  $\Delta V = V_M - V_N$  lue sur le volt-mètre vaut donc

$$\Delta V = \frac{\rho I}{2\pi} \left( \frac{1}{AM} - \frac{1}{BM} - \frac{1}{AN} + \frac{1}{BN} \right).$$

On a donc

$$\rho = \frac{2\pi \Delta V}{If} \quad \text{avec} \quad f = \frac{1}{AM} + \frac{1}{BN} - \frac{1}{AN} - \frac{1}{BM}.$$

7. Dans la configuration de Wenner, on a

$$AM = BN = \ell \quad \text{et} \quad BM = AN = 2\ell$$

d'où

$$f = \frac{1}{\ell} - \frac{1}{2\ell} - \frac{1}{2\ell} + \frac{1}{\ell}$$

soit

$$f = \frac{1}{\ell}.$$

8. Les deux électrodes sont distantes de

$$AB = 3\ell = 10 \text{ m.}$$

On obtient le facteur géométrique

$$f = 0,3 \text{ m}^{-1}.$$

On en déduit la différence de potentiel à mesurer

$$\Delta V = \frac{\rho I f}{2\pi} = \frac{100 \times 0,5 \times 0,3}{2\pi}$$

soit  $\Delta V = 2,4 \text{ V}$ .

Sur la simulation, on relève les potentiels aux points de mesure :

— en  $x_M = -\ell/2 = -1,67 \text{ m}$ , on relève  $V_M = 1,2 \text{ V}$ ;

— en  $x_N = \ell/2 = 1,67 \text{ m}$ , on relève  $V_N = -1,2 \text{ V}$ .

On en déduit  $\Delta V = V_M - V_N = 2,4 \text{ V}$  comme attendu.

9. Tracer, en expliquant votre démarche, l'allure des lignes de courant.

## Partie IV — Synthèse du dihydrogène (d'après BCPST)

### 1. On calcule

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

$$\text{soit } \Delta_r H^\circ = 206,23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On a  $\Delta_r H^\circ > 0$  : la réaction est **endothermique**.

### 2. On calcule

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ_m(\text{CO}) + 3S^\circ_m(\text{H}_2) - S^\circ_m(\text{CH}_4) - S^\circ_m(\text{H}_2\text{O})$$

$$\text{soit } \Delta_r S^\circ = 214,82 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On a  $\Delta_r S^\circ > 0$ , ce qui est prévisible car  $\Delta_r n_{\text{gaz}} = 2 > 0$  : la réaction s'accompagne d'une augmentation de la quantité de gaz.

### 3. La constante d'équilibre est définie par

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

avec

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

$$\text{On calcule } K^\circ(1072 \text{ K}) = 14,9.$$

On conserve la valeur  $K^\circ = 15$ .

4. L'activité de chaque constituant en phase gazeuse s'écrit  $a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$ . On en déduit

$$K^\circ = \frac{P_{\text{H}_2, \text{éq}}^3 P_{\text{CO}, \text{éq}}}{P_{\text{H}_2\text{O}, \text{éq}} P_{\text{CH}_4, \text{éq}} (P^\circ)^2}.$$

### 5. La pression partielle du $i$ -ième constituant s'écrivant

$$P_i = \frac{n_i}{N_g} P_{\text{tot}}$$

où  $N_g = \sum n_i$  est la quantité totale de gaz, on en déduit

$$Q_r = \frac{n_{\text{H}_2}^3 n_{\text{CO}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{CH}_4} (n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CH}_4})^2} \left( \frac{P_{\text{tot}}}{P^\circ} \right)^2.$$

$$\text{6. On calcule } Q_{r, \text{initial}} = 1,56.$$

7. On a  $Q_{r, \text{initial}} \neq K^\circ$ , donc  $\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ} \neq 0$  :

**le système n'est pas en équilibre.**

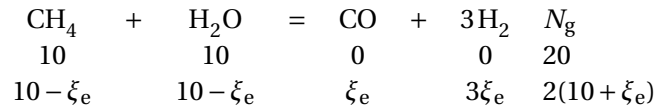
Comme  $Q_r < K^\circ$ , on a  $\Delta_r G < 0$  :

**le système évolue dans le sens  $\xrightarrow{1}$ .**

Dans ce nouvel état d'équilibre, les réactifs sont de plus dans leurs proportions stœchiométriques; on a donc  $n_{\text{CH}_4} = n_{\text{H}_2\text{O}}$  à chaque instant, ce qui porte à  $r = 4$  le nombre de relations entre paramètres intensifs. La variance vaut alors  $\nu = 2$ .

Dressons le tableau d'avancement (en moles) :

2. Le terme  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  ne figure qu'au dénominateur.



À l'équilibre :

$$K^\circ = Q_{r, \text{éq}} = \frac{27\xi_e^4}{4(10^2 - \xi_e^2)^2} \times 100$$

soit avec la valeur de  $K^\circ$  :

$$\frac{\xi_e^2}{(100 - \xi_e^2)} = \frac{2}{30} \sqrt{5}$$

d'où

$$\xi_e = \sqrt{\frac{\frac{20}{3} \sqrt{5}}{1 + \frac{2}{30} \sqrt{5}}} = 3,6 \text{ mol.}$$

On a donc

$$n_{\text{CH}_4} = n_{\text{H}_2\text{O}} = 6,4 \text{ mol}; \quad n_{\text{CO}} = 3,6 \text{ mol};$$

$$n_{\text{H}_2} = 10,8 \text{ mol}$$

8. La réaction est endothermique ( $\Delta_r H^\circ > 0$ ); une élévation isobare de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique, donc

**le système évolue dans le sens  $\xrightarrow{1}$ .**

9. Une élévation isotherme de la pression déplace l'équilibre dans le sens qui s'accompagne d'une diminution de la quantité de gaz, donc

**le système évolue dans le sens  $\xleftarrow{2}$ .**

10. Nous partons d'un état d'équilibre où  $Q_{r, \text{éq}} = K^\circ$ .

D'après l'expression de  $Q_r$  établie à la question 5, si  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  augmente, le quotient de réaction  $Q_r$  diminue<sup>2</sup>. On a alors  $Q_r < K^\circ$  :

**le système évolue dans le sens  $\xrightarrow{1}$ .**

Ce résultat était prévisible en invoquant la loi de modération : on introduit un constituant gazeux actif; les deux moyens de s'opposer à cette perturbation vont dans le même sens :

- effet de dilution de l'espèce introduite en augmentant la quantité totale de gaz (sens  $\xrightarrow{1}$ );
- consommation du constituant actif introduit (sens  $\xrightarrow{1}$ ).

11. On ne peut prévoir sans calcul l'effet d'une augmentation de  $n_{\text{CO}}$  sur  $Q_r$  car ce terme apparaît au numérateur et au dénominateur.

Dans l'état d'équilibre, on a

$$Q_r = \frac{10,8^3 \times 3,6}{6,4 \times 6,4 \times (27,2)^2} \times 100 = 15.$$

Si  $n_{\text{CO}}$  augmente d'une mole, on a

$$Q'_r = \frac{10,8^3 \times (3,6 + 1)}{6,4 \times 6,4 \times (27,2 + 1)^2} \times 100 = 17,8.$$

On a donc  $Q'_r > K^\circ$  et

**le système évolue dans le sens  $\leftarrow^2$ .**

Ce résultat n'était pas prévisible à l'aide de la loi de modération :

- la dilution du constituant introduit se fait par une évolution dans le sens  $\xrightarrow{1}$  ;
- la consommation du constituant introduit se fait par une évolution dans le sens  $\leftarrow^2$  .