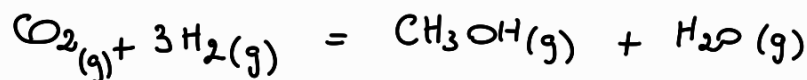


Q13



Variance = nbr de d° de liberté dans le cas général :

N : Nbr de paramètres intensifs : $T, P, x_{\text{CO}_2}, x_{\text{H}_2}, x_{\text{CH}_3\text{OH}}, x_{\text{H}_2\text{O}}$
 $\Rightarrow \boxed{N = 6}$

Y : Nbr de relations entre les paramètres intensifs :

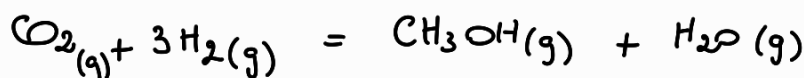
Equilibre : $K(T) = Q = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot x_{\text{CH}_3\text{OH}}}{x_{\text{CO}_2} \cdot x_{\text{H}_2}^3} \cdot \frac{P^{0.2}}{P}$ } $\Rightarrow \boxed{Y = 2}$

et $\sum_i x_{i(\text{g})} = 1$

$\Rightarrow N = N - Y (=) \boxed{N = 4}$

Le système a donc 4 degrés de liberté dans le cas général.

Cas particulier : conditions stoechiométriques à l'É.I.



É.I. $m \quad 3n \quad \quad \quad 0 \quad \quad 0$

É.F.ég $m-x \quad 3(m-x) \quad \quad \quad x \quad \quad x$

$\Downarrow$
 $x_{\text{H}_2} = 3x_{\text{CO}_2}$

$\Downarrow$
 $x_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{CH}_3\text{OH}}$

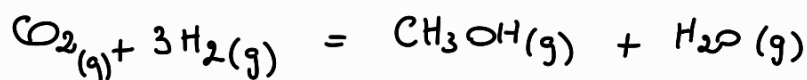
$\Rightarrow$ 2 relations supplémentaires entre les fractions molaires

$\Rightarrow DL = N - 2 = 4 - 2 \Rightarrow \boxed{DL = 2}$

Ainsi, pour déterminer totalement l'état d'équilibre, il conviendra de se fixer 2 autres paramètres : T et P .

En fixant T et P , dans les conditions stoechiométriques, l'état d'équilibre sera atteint, unique

Q14



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - \cancel{3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2)} - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)$$

$= 0$
car corps SIMPLE

AN: $\Delta_r H^\circ = -242 - 201 - (-395) \Leftrightarrow \Delta_r H^\circ = -48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

La réaction est EXOTHERMIQUE

$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) + S_m^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - 3 S_m^\circ(\text{H}_2) - S_m^\circ(\text{CO}_2)$$

AN: $\Delta_r S^\circ = 189 + 238 - 3 \times 131 - 214 \Leftrightarrow \Delta_r S^\circ = -180 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Conformément au bilan de la réaction qui montre une diminution du nbre de moles de gaz pour une réaction dans le sens direct, le désordre diminue lors de la réaction $\Rightarrow \Delta_r S^\circ < 0$.

La réaction est entropiquement défavorisée.

Q15

Par définition, $K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$

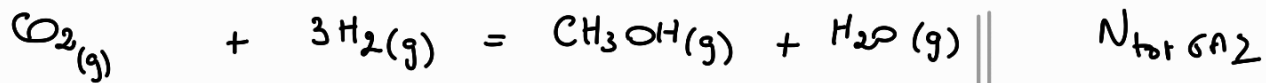
avec $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$

$$\Leftrightarrow \Delta_r G^\circ(298) = -48 \cdot 10^3 - 298 \times (-180) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Leftrightarrow \Delta_r G^\circ(298) = +5640 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow K^\circ(298) = \exp\left(\frac{-5640}{8,314 \times 298}\right) \Leftrightarrow K^\circ(298) = 0,103$$

Q16



ET m

3n

0

0

4n

EF_{eq} m - {_{eq}3(m - {_{eq}){_{eq}{_{eq}4n - 2{_{eq}

$$\left. \begin{array}{l} G_1 X_{\text{CO}_2} = \frac{\{i\}}{m} \\ \Rightarrow \{i\} = m X_{\text{CO}_2} \end{array} \right) \Rightarrow \begin{array}{cccc|c} m(1 - X_{\text{CO}_2}) & 3m(1 - X_{\text{CO}_2}) & m X_{\text{CO}_2} & m X_{\text{CO}_2} & 2n(2 - X_{\text{CO}_2}) \end{array}$$

$$\text{À l'équilibre } K^\circ(T) = Q = \frac{\pi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \pi_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\pi_{\text{CO}_2} \cdot \pi_{\text{H}_2}^3} \cdot \frac{p^{\circ 2}}{p^2}$$

$$\Rightarrow K^\circ(T) = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot N_{\text{tot CO}_2}^2}{n_{\text{CO}_2} \cdot n_{\text{H}_2}^3} \cdot \frac{p^{\circ 2}}{p^2}$$

$$\Rightarrow K^\circ(T) = \frac{(m \cdot X_{\text{CO}_2})^2 \cdot (2n)^2 (2 - X_{\text{CO}_2})^2}{m(1 - X_{\text{CO}_2}) \cdot (3n)^3 \cdot (1 - X_{\text{CO}_2})^3} \cdot \frac{p^{\circ 2}}{p^2}$$

$$\Rightarrow K^\circ(T) = \frac{4m^4 \cdot X_{\text{CO}_2}^2 \cdot (2 - X_{\text{CO}_2})^2}{27m^4 \cdot (1 - X_{\text{CO}_2})^4} \cdot \frac{p^{\circ 2}}{p^2}$$

$$\Rightarrow \sqrt{K^\circ(T)} = \frac{2 \cdot X_{\text{CO}_2} \cdot (2 - X_{\text{CO}_2})}{\sqrt{27} \cdot (1 - X_{\text{CO}_2})^2} \cdot \frac{p^\circ}{p}$$

Q17

AN, à 298K et sous 1 Bar : $K^\circ(T) = 0,103$
 $p = 1 = p^\circ$

$$\Rightarrow \sqrt{0,103} = \frac{2 \cdot X_{\text{CO}_2} \cdot (2 - X_{\text{CO}_2})}{\sqrt{27} \cdot (1 - X_{\text{CO}_2})^2}$$

Soluen :

$\Rightarrow$

$$X_{\text{CO}_2} = 0,262$$

Q18 Influence de la pression ?

Soit un état d'équilibre : $\Delta_r G = 0 = RT \ln \frac{Q}{K(T)}$

Notons dorénavant y les fractions molaires des espèces réactives :

$$Q = \frac{y_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{CO}_2} \cdot y_{\text{H}_2}^3} \cdot \frac{p^0^2}{p^2} \Rightarrow Q \searrow \text{ si } p \nearrow.$$
$$\Rightarrow \Delta_r G < 0$$

$$\text{Or 2}^{\text{nd}} \text{ principe : } \Delta_r G \cdot d\xi < 0$$
$$\Rightarrow d\xi > 0$$

Augmenter P déplace l'équilibre dans le sens direct
 $\Rightarrow y_{\text{CH}_3\text{OH}} \nearrow \text{ si } P \nearrow.$

Q19 Influence de la température ?

La relation de Van't Hoff stipule que : $\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$

$$\text{Or } \Delta_r H^0 = -48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0.$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln K^0(T)}{dT} < 0 : \text{ si } T \nearrow, K^0(T) \searrow \Rightarrow \xi_{eq} \searrow.$$

Ainsi $y_{\text{CH}_3\text{OH}}$
(produit) $\searrow$ si $T \nearrow.$