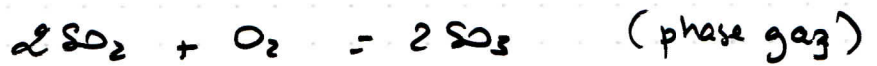


Exercice 5.1



" $T = 750 \text{ K}$ " : étude de l'influence de T :

$$\Delta_r H^\circ = 2 \times -396 - 0 - 2 \times (-297) = -198 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0$$

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

$\Rightarrow K^\circ(T)$ est une fonction décroissante de T

$\Rightarrow$ la réaction est thermodynamiquement favorable à T basse.

La température de 750 K est donc choisie pour des raisons cinétiques comme le prouve la présence du catalyseur V_2O_5 .

"Oxydation dans un courant d'air"

$\Rightarrow \text{N}_2$ présent

$\Rightarrow P = 1 \text{ Bar}$

$\rightarrow$ étude de l'influence de P

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

$$\text{Expression de } Q = \frac{x_{\text{SO}_3}^2}{x_{\text{SO}_2}^2 \cdot x_{\text{O}_2}} \frac{P^\circ}{P_{\text{tot}}}$$

$\Rightarrow$ Si $P_{\text{tot}} \nearrow$, $Q \nearrow \Rightarrow \Delta_r G < 0 \Rightarrow d\xi > 0$ favorable.
Il serait thermodynamiquement favorable de travailler à pression forte, ce qui est + coûteux.

$\rightarrow$ Étude de l'influence de la présence de diazote

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

$$\text{Expression de } Q = \frac{n_{\text{SO}_3}^2 \cdot n_{\text{tot}} P^\circ}{n_{\text{SO}_2}^2 \cdot n_{\text{O}_2} P_{\text{tot}}}$$

$\Rightarrow$ Si $n_{\text{tot}} \nearrow$ par ajout de $\text{N}_2 \Rightarrow Q \nearrow \Rightarrow \Delta_r G > 0 \Rightarrow d\xi < 0$

Il serait thermodynamiquement favorable de travailler à partir de O_2 pur, ce qui est + coûteux.

Malgré 2 choix défavorables le taux de conversion atteint 98%.

Calculons $K^0(750K)$.

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

$$\Delta_r S^0 = 2 \times 289 - 205 - 2 \times 216$$

$$\Rightarrow \Delta_r S^0 = -59 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

avec $\Delta_r H^0 = -198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\Rightarrow \Delta_r G^0(750) = -153,75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

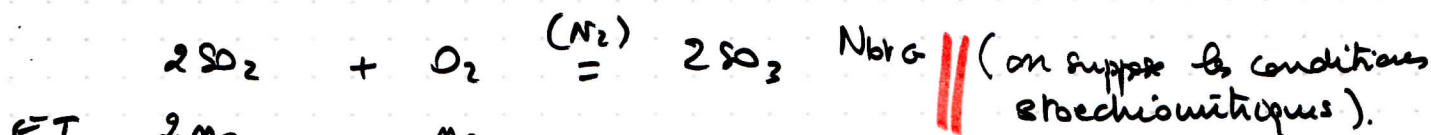
$$\Rightarrow K^0(750) = \exp \left(\frac{+153,75 \cdot 10^3}{8,314 \times 750} \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{K^0(750) = 5,11 \cdot 10^{10}}$$

Malgré une $\nearrow$ de T défavorable, cette valeur numérique reste très élevée $\Rightarrow$ bon taux de conversion.

Equilibre atteint ?

Calculons le taux d'avancement à 750 K.



EI $2m_0$

m_0

EF

$2m_0 - 2\xi$

$m_0 - \xi$

2ξ

$3m_0 - \xi$

$$\alpha = \frac{2\xi}{2m_0} = \frac{\xi}{m_0}$$

$2m_0(1-\alpha)$

$m_0(1-\alpha)$

$2m_0\alpha$

$3m_0(1-\alpha)$

$$\Rightarrow \xi = m_0\alpha$$

À l'équilibre :

$$5,11 \cdot 10^{10} =$$

$$\frac{(2m_0)^2 \alpha^2 \cdot p_0(1-\alpha)}{(2m_0)^2 (1-\alpha)^2 \cdot p_0^2 (1-\alpha)} \cdot \frac{p_0}{p_{\text{tot}}}$$

$$\Rightarrow 5,11 \cdot 10^{10} = \frac{\alpha^2 (3-\alpha)}{(1-\alpha)^3}$$

$\Rightarrow$ $\boxed{\alpha = 0,99966}$ quasi total !

Dans les conditions choisies, l'équilibre n'est pas atteint... mais presque !

Exercice 5.2

$$\boxed{1} \quad K_1(1100\text{K}) = \exp\left(\frac{+908.6^3 + 177 \times 1100}{8,314 \times 1100}\right) = 2,3.6^{+52}$$

$$K_2(1100\text{K}) = \exp\left(\frac{+1268.6^3 + 131 \times 1100}{8,314 \times 1100}\right) = 2,3.6^{+67}$$

Les 2 réactions sont extraordinairement avancées, mais a priori la (R)₂ est prépondérante.

$\Delta_r H_i^\circ < 0 \Rightarrow$ les 2 constantes sont décroissantes selon T.

A priori $|\Delta_r H_2^\circ| > |\Delta_r H_1^\circ| \Rightarrow$ la réaction (2) est plus sensible à la variation de température que la réaction (1).

• $\parallel \begin{matrix} T \nearrow \\ T \searrow \end{matrix}$ est défavorable
est favorable.

$\boxed{3}$ 96% de NO $\Leftrightarrow$ la (R)₂ n'a quasiment pas lieu.

$\rightarrow$ le catalyseur introduit accélère UNIQUEMENT la (R)₁

$\Rightarrow$ la réaction (2) ne se produit quasiment pas pour des raisons CINÉTIQUES.