

Métallurgie générale



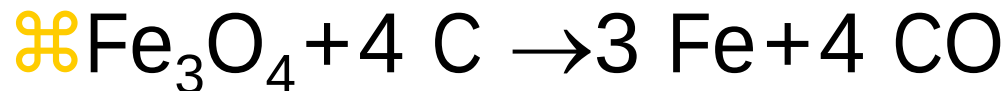
Chapitre 2

Exercices thermodynamiques

Variance 1



⌘ Premier exemple réduction des oxydes
par un réducteur solide : le carbone
Réduction directe.



⌘ $V = 3 + 2 - 4 = 1$

⌘ Clé de la solution $K_p(T) = (p_{\text{CO}})^4$

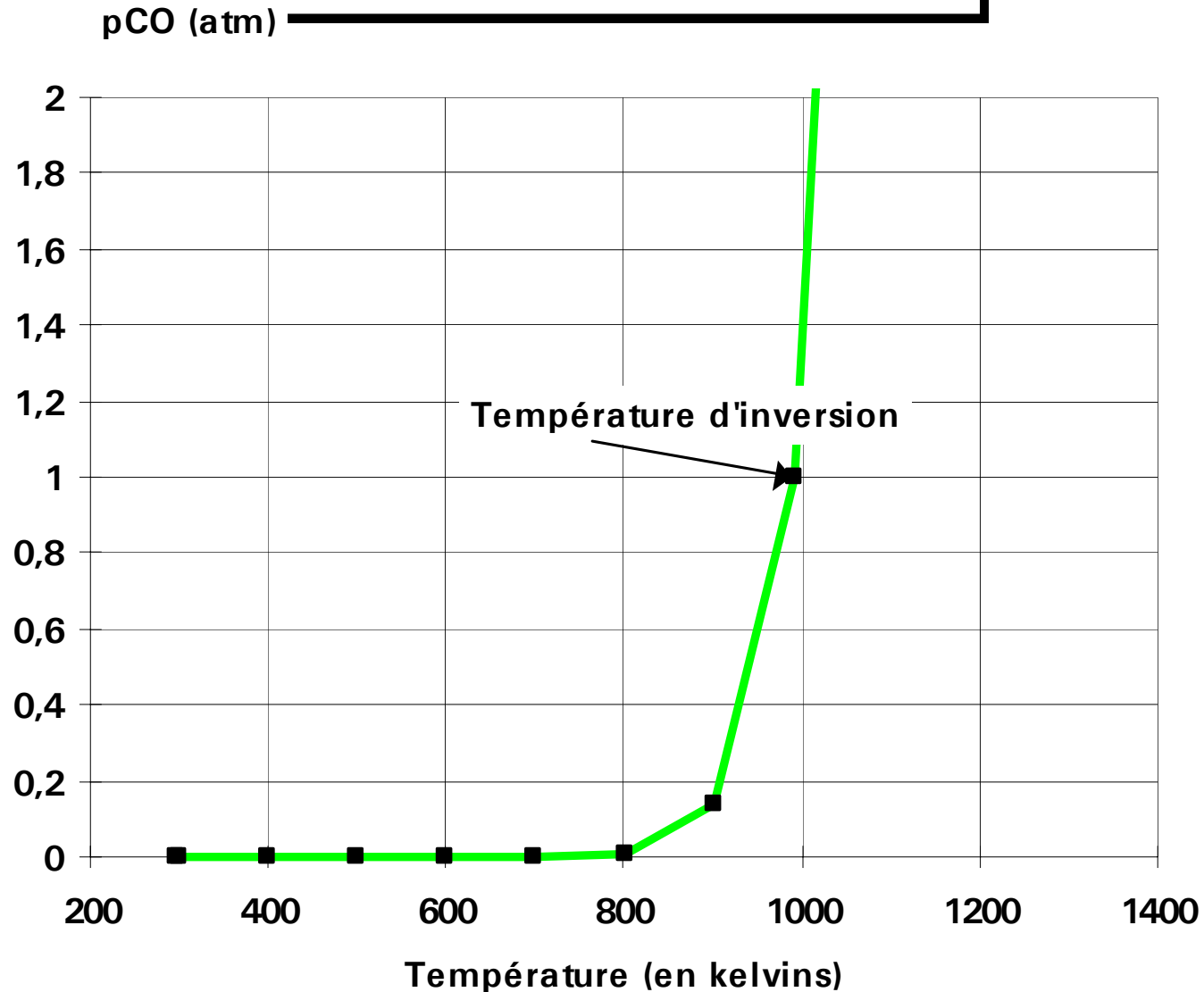
Réduction de la magnétite par le carbone (sans changements allotropiques)

Réduction magnétite par le carbone							
Données	Magnétite	Fer alpha	C	CO	Delta H, S, a b, c		
H 298	-1.121.225	0	0	-110.615	678.765		
S 298	146,54	27,17	5,69	198,04	704,37		
a	91,61	12,73	16,87	28,43	-7,18		
b	0,2018	0,03174	0,00477	0,0041	-0,10926		
c		-251.000	854.000	46.000	-3.985.000		
Calculs							
T	G Fe ₃ O ₄	G Fe	G C	G CO	Delta G	Kp	pCO
298	-1.164.894	-8.097	-1.696	-169.631	468.863	6,560E-83	2,846E-21
300	-1.165.188	-8.151	-1.707	-170.027	467.454	4,075E-82	4,493E-21
400	-1.182.333	-11.270	-2.441	-190.293	397.115	1,389E-52	1,086E-13
500	-1.203.812	-15.070	-3.507	-211.311	327.386	6,291E-35	2,816E-09
600	-1.229.152	-19.465	-4.890	-232.939	258.561	3,094E-23	2,358E-06
700	-1.258.045	-24.402	-6.561	-255.081	190.760	5,827E-15	2,763E-04
800	-1.290.269	-29.847	-8.497	-277.670	124.036	7,969E-09	9,448E-03
900	-1.325.659	-35.773	-10.675	-300.656	58.415	4,071E-04	1,420E-01
990,4868524	-1.360.304	-41.535	-12.839	-321.764	0	1,000E+00	1,000E+00
1000	-1.364.087	-42.163	-13.077	-323.999	-6.088	2,080E+00	1,201E+00
1050	-1.384.408	-45.526	-14.357	-335.794	-37.918	7,697E+01	2,962E+00
1100	-1.405.451	-48.999	-15.687	-347.667	-69.467	1,989E+03	6,678E+00
1150	-1.427.207	-52.581	-17.065	-359.615	-100.734	3,762E+04	1,393E+01
1200	-1.449.667	-56.271	-18.491	-371.634	-131.719	5,414E+05	2,713E+01

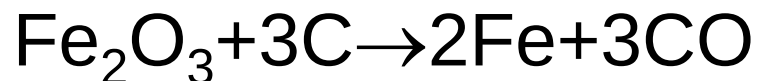
Réduction de la magnétite par le carbone (avec changements allotropiques)

Réduction magnétite par CO								
Données	Magnétite	Magnétite	Fer alpha	C	CO	Delta H, S, a		
						b, c		
H	-1.121.225	-993.307	0	0	-110.615	678.765		
S	146,54	369,28025	27,17	5,69	198,04	-834,43		
a	91,61	200,97	12,73	16,87	28,43	-99,66		
b	0,2018		0,03174	0,00477	0,0041	-0,1039		
c			-251.000	854000	46.000	2.479.000		
T0	298	900	298	298	298			
H intermédiaire		-993.307						
S intermédiaire		369						
H transformation		0						
Calculs								
T	G Fe3O4	G Fe3O4	G Fe	G C	G CO	Delta G	Kp	pCO
298	-1.164.894		-8.097	-1.696	-169.631	468.863	6,560E-83	0,000
300	-1.165.188		-8.151	-1.707	-170.027	467.454	4,075E-82	0,000
400	-1.182.333		-11.270	-2.441	-190.293	397.115	1,389E-52	0,000
500	-1.203.812		-15.070	-3.507	-211.311	327.386	6,291E-35	0,000
600	-1.229.152		-19.465	-4.890	-232.939	258.561	3,094E-23	0,000
700	-1.258.045		-24.402	-6.561	-255.081	190.760	5,827E-15	0,000
800	-1.290.269		-29.847	-8.497	-277.670	124.036	7,969E-09	0,009
900	-1.325.659	-1.325.659	-35.773	-10.675	-300.656	58.415	4,071E-04	0,142
989,95533	-1.360.093	-1.359.753	-41.500	-12.826	-321.639	0	1,000E+00	1,000
1000	-1.364.087	-1.363.665	-42.163	-13.077	-323.999	-6.511	2,188E+00	1,216
1050	-1.384.408	-1.383.435	-45.526	-14.357	-335.794	-38.892	8,605E+01	3,046
1100	-1.405.451	-1.403.683	-48.999	-15.687	-347.667	-71.235	2,413E+03	7,009
1150	-1.427.207	-1.424.388	-52.581	-17.065	-359.615	-103.553	5,052E+04	14,992
1200	-1.449.667	-1.445.531	-56.271	-18.491	-371.634	-135.855	8,194E+05	30,087

Réduction directe de la magnétite

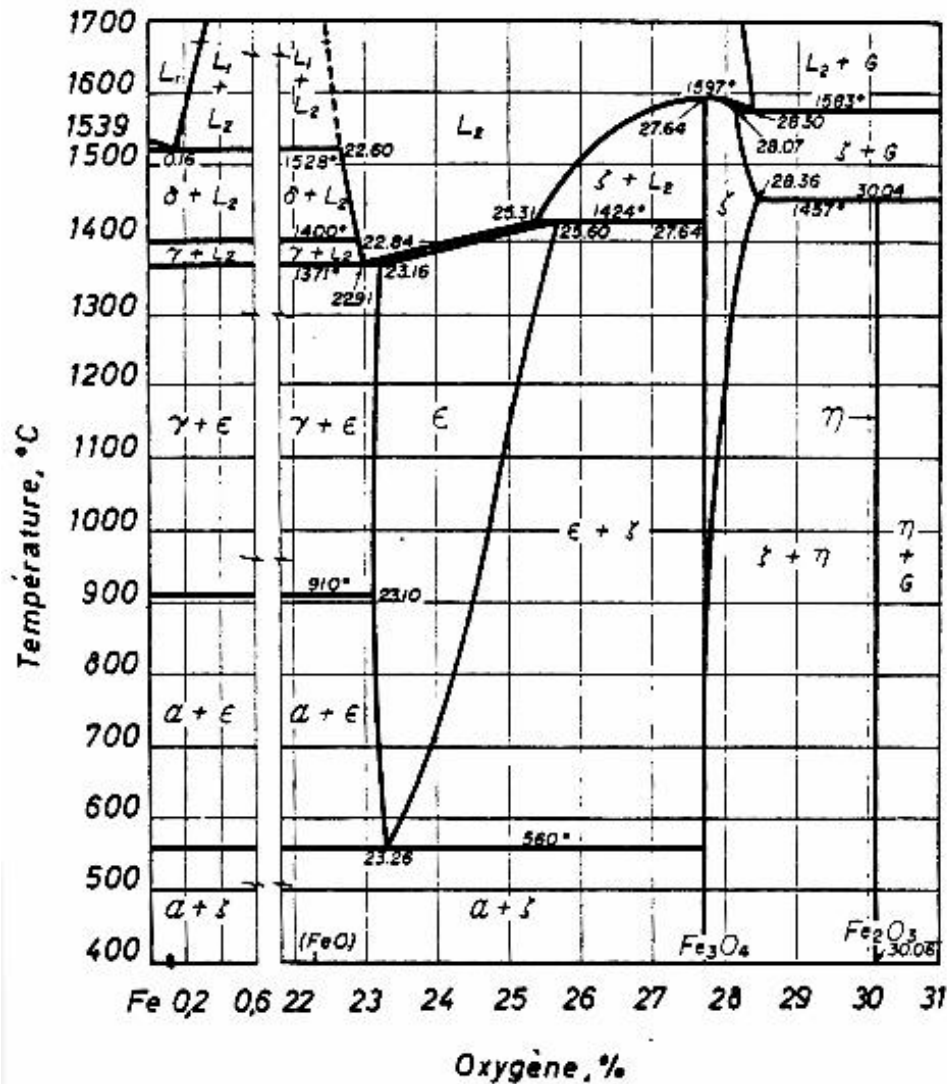


Réduction de l'hématite en fer



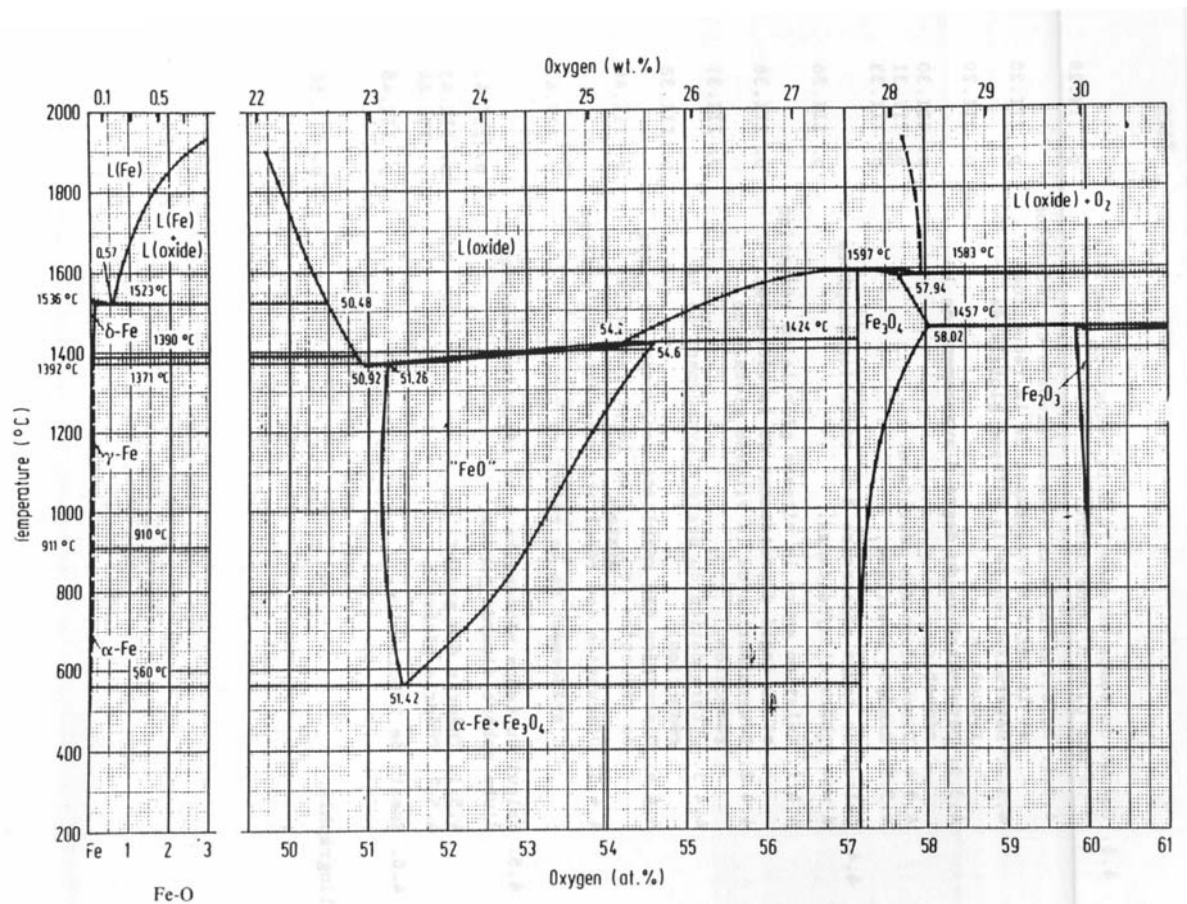
Données	Hématite	Fer alpha	Carbone	CO			
H	-823.962	0	0	-110.615			
S	87,5	27,17	5,69	198,04			
a	98,35	12,73	16,87	28,43			
b	0,07787	0,03174	0,00477	0,0041			
c	1.486.000	-251.000	854.000	46.000			
Calculs							
T	G Hématite	G Fer alpha	G Carbone	G CO	Delta G	Kp	pCO
298	-850.037	-8.097	-1.696	-169.631	330037,78	1,414E-58	5,2096E-20
300	-850.213	-8.151	-1.707	-170.027	328949,957	5,315E-58	8,1002E-20
400	-860.698	-11.270	-2.441	-190.293	274601,94	1,384E-36	1,1144E-12
500	-874.200	-15.070	-3.507	-211.311	220648,047	8,899E-24	2,0723E-08
600	-890.337	-19.465	-4.890	-232.939	167259,865	2,747E-15	1,4006E-05
700	-908.829	-24.402	-6.561	-255.081	114465,403	2,875E-09	0,00142189
800	-929.464	-29.847	-8.497	-277.670	62251,3608	8,619E-05	0,04417253
900	-952.082	-35.773	-10.675	-300.656	10592,6554	2,428E-01	0,62384323
920,634	-956.984	-37.054	-11.153	-305.445	-9,3498E-05	1,000E+00	1

Diagramme d'équilibre Fer-Oxygène (1)



- ⌘ L'oxygène est faiblement soluble (0,25% à 1600°C) dans l'acier liquide. Un oxygène plus élevé conduit à la démixtion d'une scorie liquide (FeO).
- ⌘ L'oxygène est insoluble dans l'acier solide.
- ⌘ A la solidification, la réaction monotectique $L_{\text{métal}} \rightarrow L_{\text{scorie}} + \text{Fe}_{\text{solide}}$ conduit à une structure de grains métalliques enrobés de scorie très cassante (acier rouverin).

Diagramme d'équilibre Fer-Oxygène (2)



⌘ A l'état solide, il y a 3 oxydes de fer

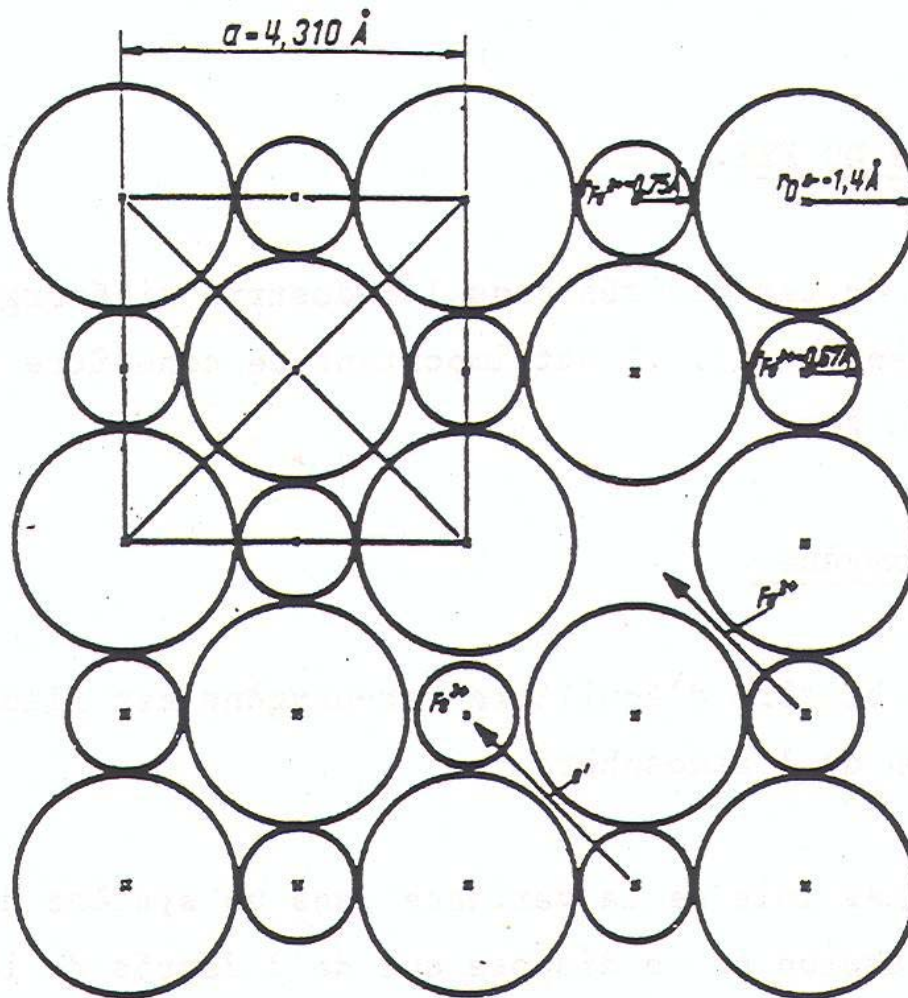
⌘ l'hématite Fe₂O₃ hexagonale

⌘ la magnétite Fe₃O₄ cubique

⌘ la wustite FeO cubique.

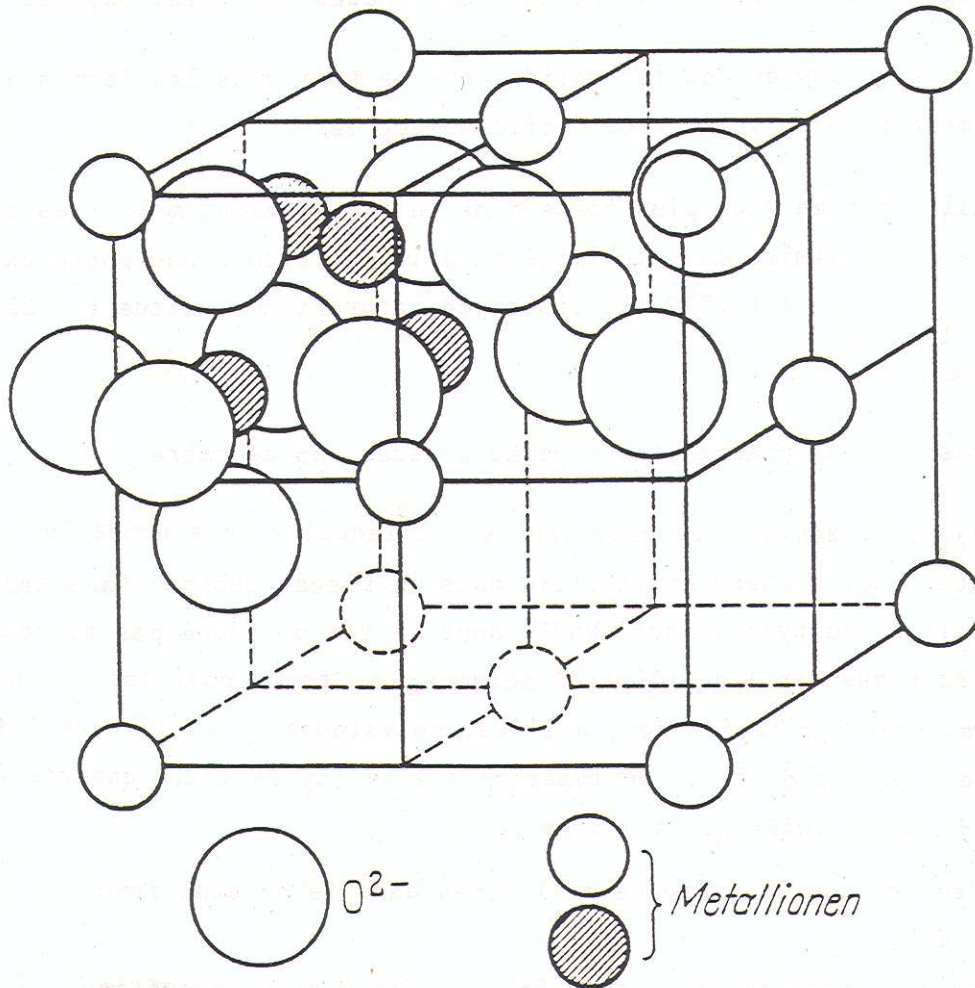
⌘ Les compositions de ces oxydes ne sont pas strictement stoechiométriques.

Microstructure de la wustite



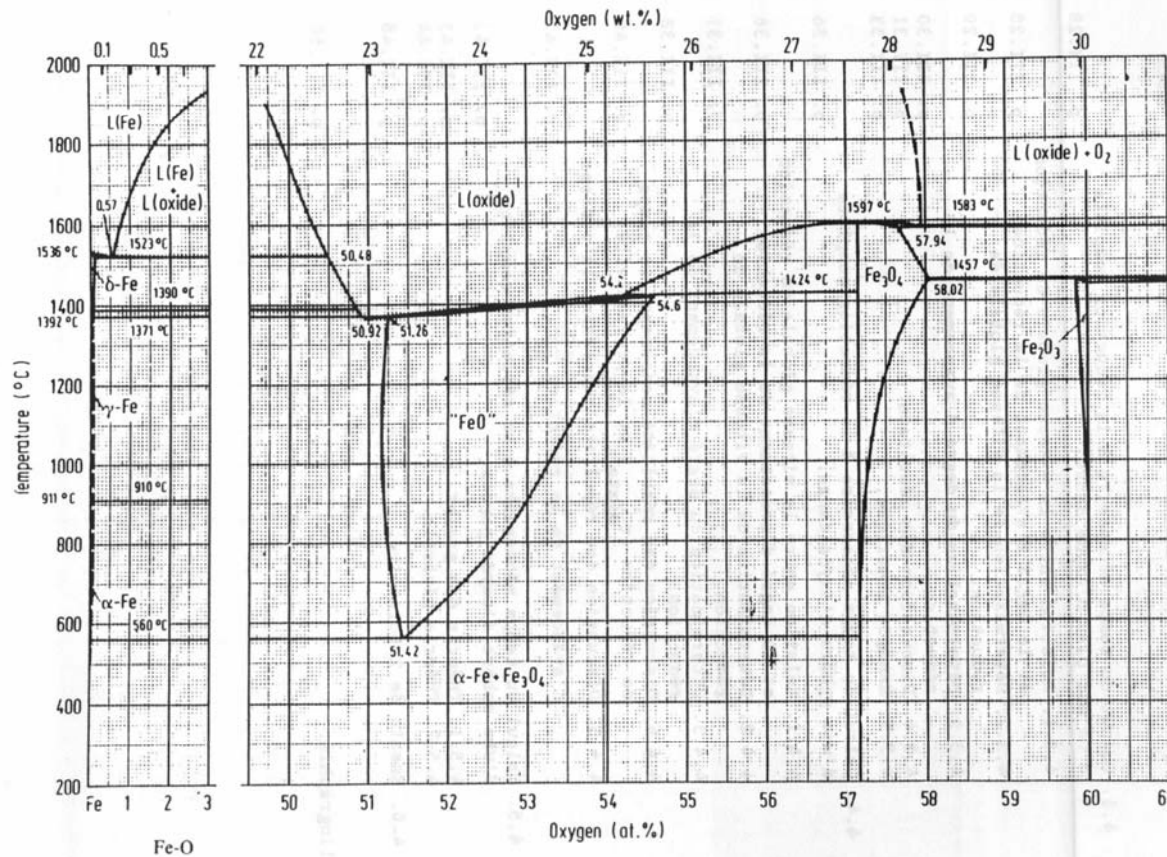
- ⌘ Réseau ionique
- ⌘ Place disponible pour le petit ion
- $d_{\text{cation}} = 0,41 d_{\text{anion}}$
- ⌘ Lacunes de cations Fe^{++}
- ⌘ Compensation par Fe^{+++}

Microstructure de la magnétite

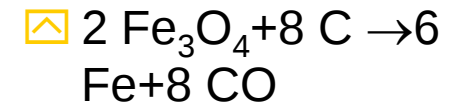
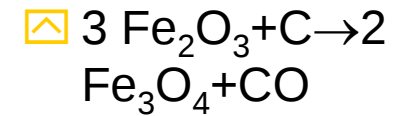


- ⌘ Réseau ionique
- ⌘ $(\text{Fe}^{+++})_2(\text{Fe}^{++})(\text{O}^{--})_4$
- ⌘ Possibilité de lacunes de cations Fe^{++} , compensées chaque fois par la transformation de deux Fe^{++} en Fe^{+++}

Réduction des oxydes de fer



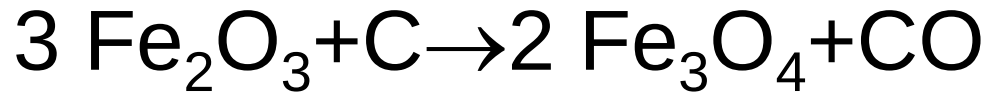
⌘ A $T < 600^\circ\text{C}$ la réduction de l'hématite se fait en 2 stades



⌘ Le premier stade élimine 1/9 de l'oxygène

⌘ Le deuxième stade élimine le solde soit 8/9 de l'oxygène

Réduction de l'hématite en magnétite

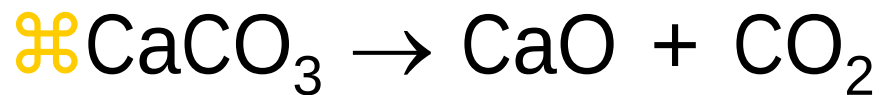


<u>Données</u>	Hématite	Magnétite	Carbone	CO			
H	-823.962	-1.121.225	0	-110.615			
S	87,5	146,54	5,69	198,04			
a	98,35	91,61	16,87	28,43			
b	0,07787	0,2018	0,00477	0,0041			
c	1.486.000		854.000	46.000			
<u>Calculs</u>							
T	G Hématite	G Fe3O4	G Carbone	G CO	Delta G	Kp	pCO
298	-850.037	-1.164.894	-1.696	-169.631	52387,86	6,567E-10	0,0008692
300	-850.213	-1.165.188	-1.707	-170.027	51941,9375	9,041E-10	0,00096696
400	-860.698	-1.182.333	-2.441	-190.293	29576,1067	1,373E-04	0,0515944
500	-874.200	-1.203.812	-3.507	-211.311	7172,9467	1,781E-01	0,5626251
531,94	-879.083	-1.211.503	-3.916	-218.158	-5,0075E-05	1,000E+00	1
600	-890.337	-1.229.152	-4.890	-232.939	-15343,2587	2,166E+01	2,78768628
700	-908.829	-1.258.045	-6.561	-255.081	-38124,4351	6,996E+02	8,8772998
800	-929.464	-1.290.269	-8.497	-277.670	-61318,1967	1,008E+04	21,6042002
900	-952.082	-1.325.659	-10.675	-300.656	-85052,9829	8,635E+04	44,2004971

Variance 1



⌘ Deuxième exemple : décomposition des hydroxydes et des carbonates



⌘ $V = 2 + 2 - 3 = 1$

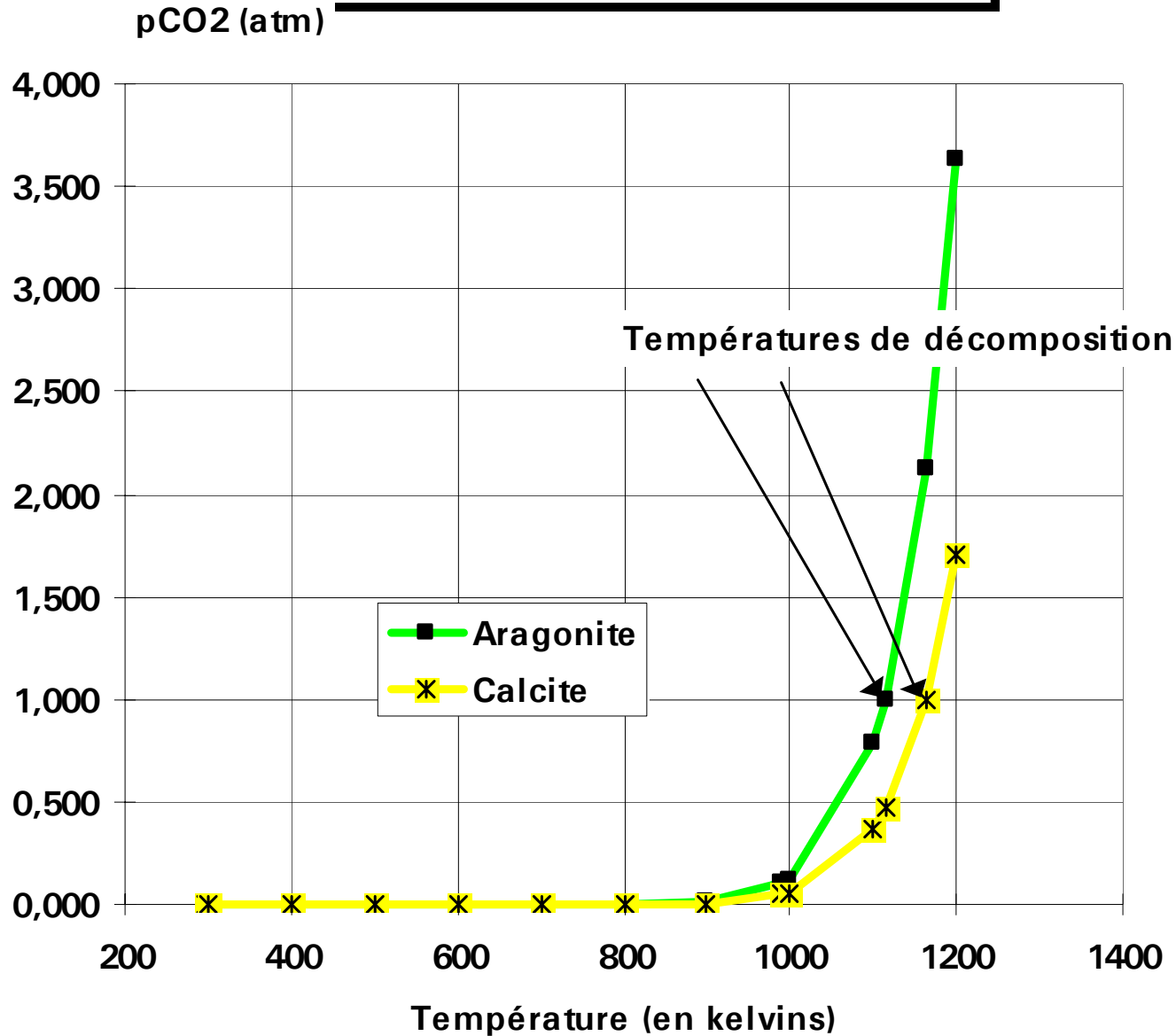
Exemple de la calcite $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

Décomposition de la calcite						
Données	CaCO ₃	CaO	CO ₂	Delta H, S, a		
				b, c		
H 298	-1.207.473	-634.300	-393.769	179.404		
S 298	92,95	39,77	213,95	160,77		
a	104,59	48,86	44,25	-11,48		
b	0,02194	0,00452	0,00879	-0,0086		
c	2.596.000	653.000	862.000	-1.081.000		
Calculs						
T	G CaCO ₃	G CaO	G CO ₂	Delta G	Kp	pCO ₂
298	-1.235.172	-646.151	-457.526	131.495	8,942E-24	0,000
300	-1.235.359	-646.231	-457.954	131.173	1,449E-23	0,000
400	-1.246.034	-650.905	-479.965	115.163	9,150E-16	0,000
500	-1.259.139	-656.750	-503.039	99.350	4,179E-11	0,000
600	-1.274.353	-663.570	-527.019	83.764	5,103E-08	0,000
700	-1.291.414	-671.222	-551.788	68.405	7,864E-06	0,000
800	-1.310.117	-679.600	-577.252	53.265	3,328E-04	0,000
900	-1.330.298	-688.622	-603.343	38.333	5,960E-03	0,006
1000	-1.351.827	-698.225	-630.001	23.600	0,059	0,059
1050	-1.363.063	-703.227	-643.529	16.306	0,154	0,154
1100	-1.374.597	-708.356	-657.183	9.058	0,371	0,371
1150	-1.386.419	-713.606	-670.957	1.856	0,824	0,824
1162,93747	-1.389.523	-714.983	-674.540	0	1,000	1,000
1200	-1.398.519	-718.972	-684.848	-5.301	1,701	1,701

Exemple de l'aragonite $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

Décomposition de l'aragonite						
Données	CaCO ₃	CaO	CO ₂	Delta H, S, a		
				b, c		
H 298	-1.207.473	-634.300	-393.769	179.404		
S 298	88,76	39,77	213,95	164,96		
a	84,28	48,86	44,25	8,83		
b	0,04287	0,00452	0,00879	-0,0296		
c	1.398.000	653.000	862.000	117.000		
Calculs						
T	G CaCO ₃	G CaO	G CO ₂	Delta G	Kp	pCO ₂
298	-1.233.923	-646.151	-457.526	130.246	1,480E-23	0,000
300	-1.234.102	-646.231	-457.954	129.916	2,398E-23	0,000
400	-1.244.323	-650.905	-479.965	113.452	1,531E-15	0,000
500	-1.256.869	-656.750	-503.039	97.080	7,216E-11	0,000
600	-1.271.424	-663.570	-527.019	80.835	9,179E-08	0,000
700	-1.287.753	-671.222	-551.788	64.744	1,475E-05	0,000
800	-1.305.677	-679.600	-577.252	48.825	6,488E-04	0,001
900	-1.325.058	-688.622	-603.343	33.093	1,200E-02	0,012
1000	-1.345.787	-698.225	-630.001	17.561	0,121	0,121
1050	-1.356.629	-703.227	-643.529	9.872	0,323	0,323
1100	-1.367.775	-708.356	-657.183	2.237	0,783	0,783
1114,71239	-1.371.112	-709.888	-661.223	0	1,000	1,000
1150	-1.379.217	-713.606	-670.957	-5.345	1,749	1,749
1200	-1.390.948	-718.972	-684.848	-12.872	3,633	3,633

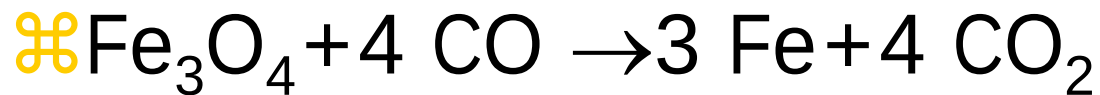
Décomposition du CaCO_3



Variance 2



⌘ Réduction des oxydes par un réducteur gazeux : CO ou H₂



Réduction indirecte

⌘ $V = 3 + 2 - 3 = 2$

Variance 2

⌘ Clé de la solution

$$K_p(T) = \frac{p_{CO_2}^4}{p_{CO}^4}$$

$$p_{CO} + p_{CO_2} = P$$

$$\frac{p_{CO}}{P} = \frac{1}{1 + K_p^{0,25}}$$

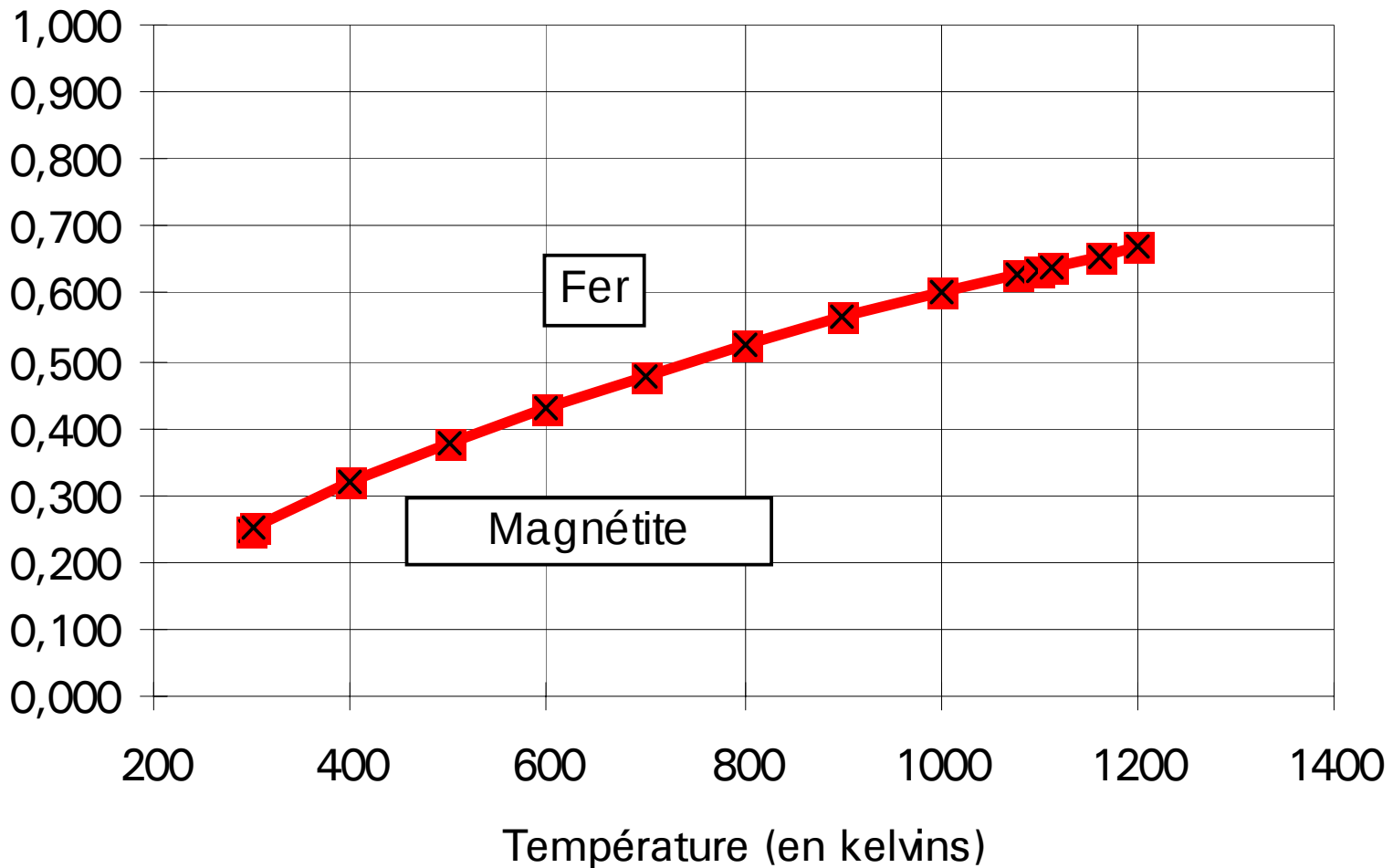
$$\frac{p_{CO_2}}{P} = \frac{K_p^{0,25}}{1 + K_p^{0,25}}$$

Réduction gazeuse magnétite

Réduction magnétite par CO							
Données	Magnétite	Fer alpha	CO2	CO	Delta H, S, a		
					b, c		
H 298	-1.121.225	0	-393.769	-110.615	-11.391		
S 298	146,54	27,17	213,95	198,04	-1,39		
a	91,61	12,73	44,25	28,43	9,86		
b	0,2018	0,03174	0,00879	0,0041	-0,08782		
c		-251.000	862.000	46.000	2.511.000		
Calculs							
T	G Fe3O4	G Fe	G CO2	G CO	Delta G	Kp	pCO/(pCO+pCO2)
298	-1.164.894	-8.097	-457.526	-169.631	-10.977	83,952	0,248
300	-1.165.188	-8.151	-457.954	-170.027	-10.974	81,408	0,250
400	-1.182.333	-11.270	-479.965	-190.293	-10.166	21,256	0,318
500	-1.203.812	-15.070	-503.039	-211.311	-8.310	7,382	0,378
600	-1.229.152	-19.465	-527.019	-232.939	-5.566	3,052	0,431
700	-1.258.045	-24.402	-551.788	-255.081	-1.989	1,407	0,479
800	-1.290.269	-29.847	-577.252	-277.670	2.400	0,697	0,523
900	-1.325.659	-35.773	-603.343	-300.656	7.593	0,362	0,563
1000	-1.364.087	-42.163	-630.001	-323.999	13.590	0,195	0,601
1076	-1.395.424	-47.345	-650.719	-342.050	18.712	0,124	0,628
1100	-1.405.451	-48.999	-657.183	-347.667	20.391	0,108	0,636
1115	-1.411.779	-50.042	-661.223	-351.175	21.460	0,099	0,641
1163	-1.432.951	-53.526	-674.540	-362.718	25.085	0,075	0,657

Réduction de la magnétite en fer par le CO

$p\text{CO}/(p\text{CO} + p\text{CO}_2)$

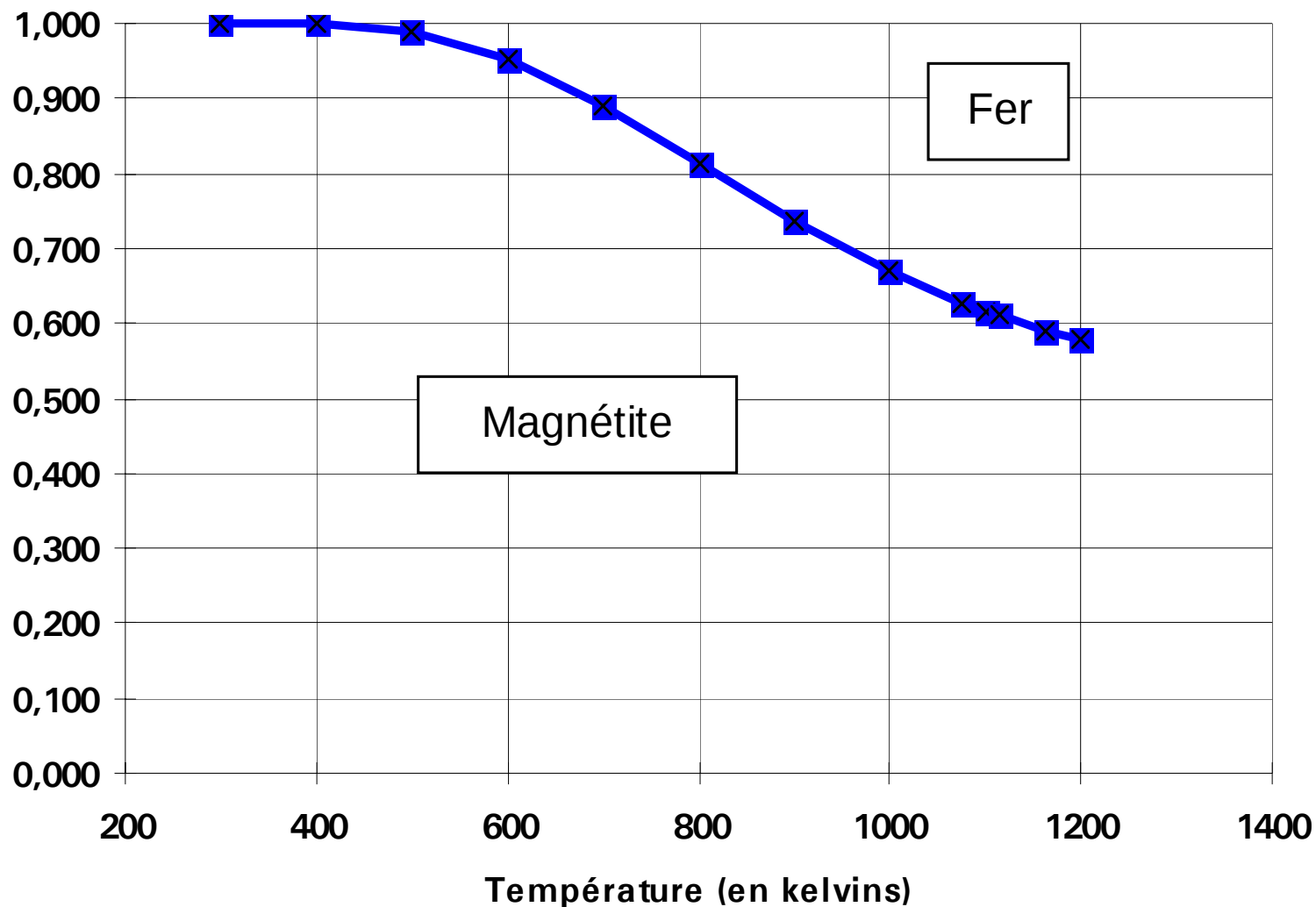


Réduction magnétite par H2

Données	Magnétite	Fer alpha	H2	H2O	Delta H, S, a		
					b, c		
H 298	-1.121.225	0	0	-241.997	153.237		
S 298	146,54	27,17	130,67	188,95	168,09		
a	91,61	12,73	27,3	30,56	-40,38		
b	0,2018	0,03174	0,00327	0,0103	-0,0785		
c		-251.000	-50.000	0	-553.000		
Calculs							
T	G Fe3O4	G Fe	G H2	G H2O	Delta G	Kp	pH2/(pH2+pH2O)
298	-1.164.894	-8.097	-38.940	-298.304	103.146	8,325E-19	1,000
300	-1.165.188	-8.151	-39.201	-298.682	102.810	1,257E-18	1,000
400	-1.182.333	-11.270	-52.722	-318.112	86.964	4,404E-12	0,999
500	-1.203.812	-15.070	-66.974	-338.417	72.831	2,463E-08	0,988
600	-1.229.152	-19.465	-81.813	-359.440	60.249	5,688E-06	0,953
700	-1.258.045	-24.402	-97.143	-381.078	49.101	2,168E-04	0,892
800	-1.290.269	-29.847	-112.900	-403.257	39.300	2,716E-03	0,814
900	-1.325.659	-35.773	-129.032	-425.921	30.779	0,016	0,737
1000	-1.364.087	-42.163	-145.501	-449.030	23.485	0,059	0,670
1050	-1.384.408	-45.526	-153.852	-460.739	20.284	0,098	0,641
1100	-1.405.451	-48.999	-162.277	-472.547	17.374	0,150	0,617
1150	-1.427.207	-52.581	-170.772	-484.450	14.751	0,214	0,595
1175	-1.438.350	-54.413	-175.045	-490.436	13.546	0,250	0,586
1200	-1.449.667	-56.271	-179.335	-496.445	12.411	0,288	0,577

Réduction de la magnétite en fer par l'hydrogène

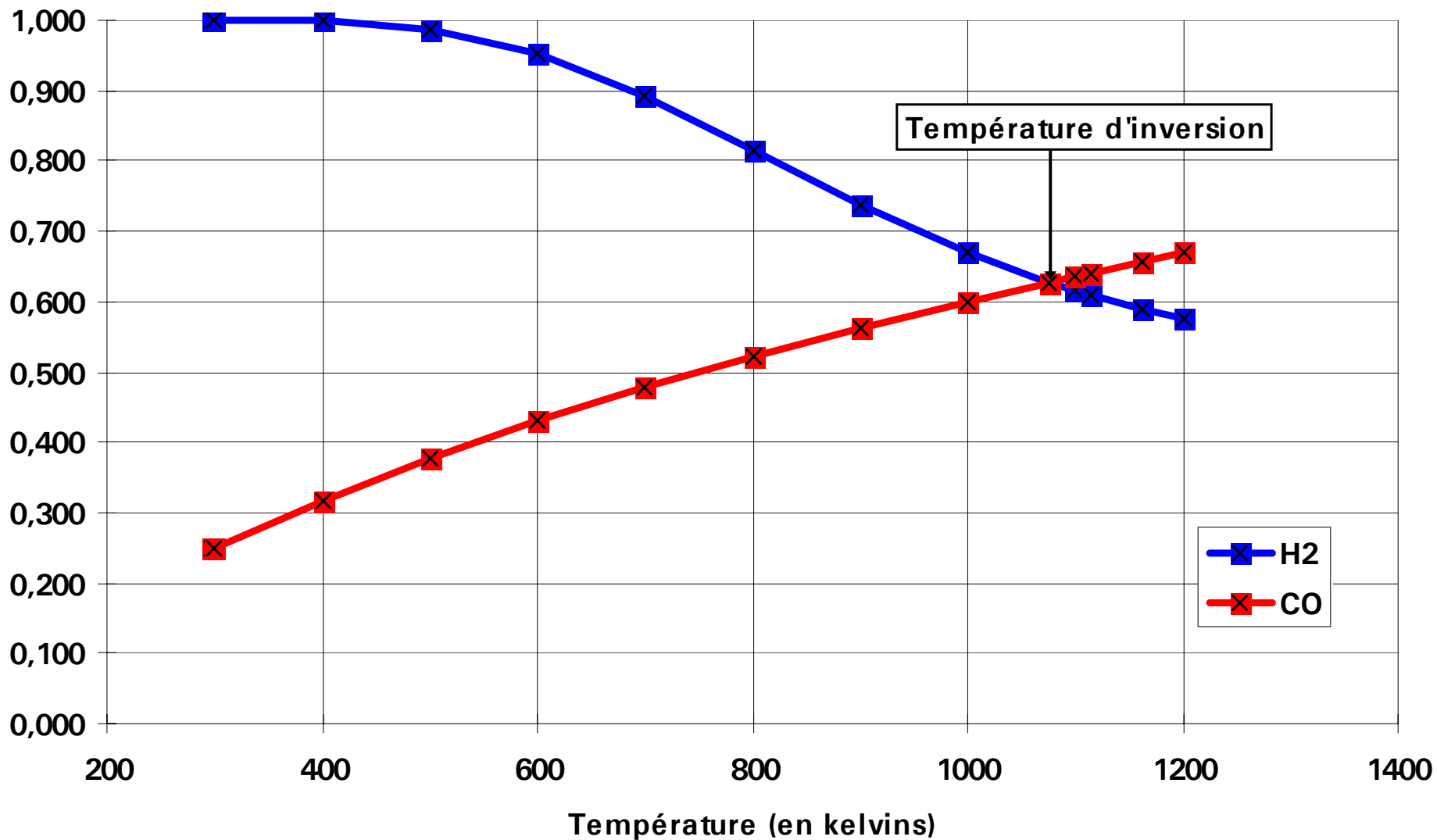
$p_{H_2}/(p_{H_2} + p_{H_2O})$



$p_{H2}/(p_{H2} + p_{H2O})$

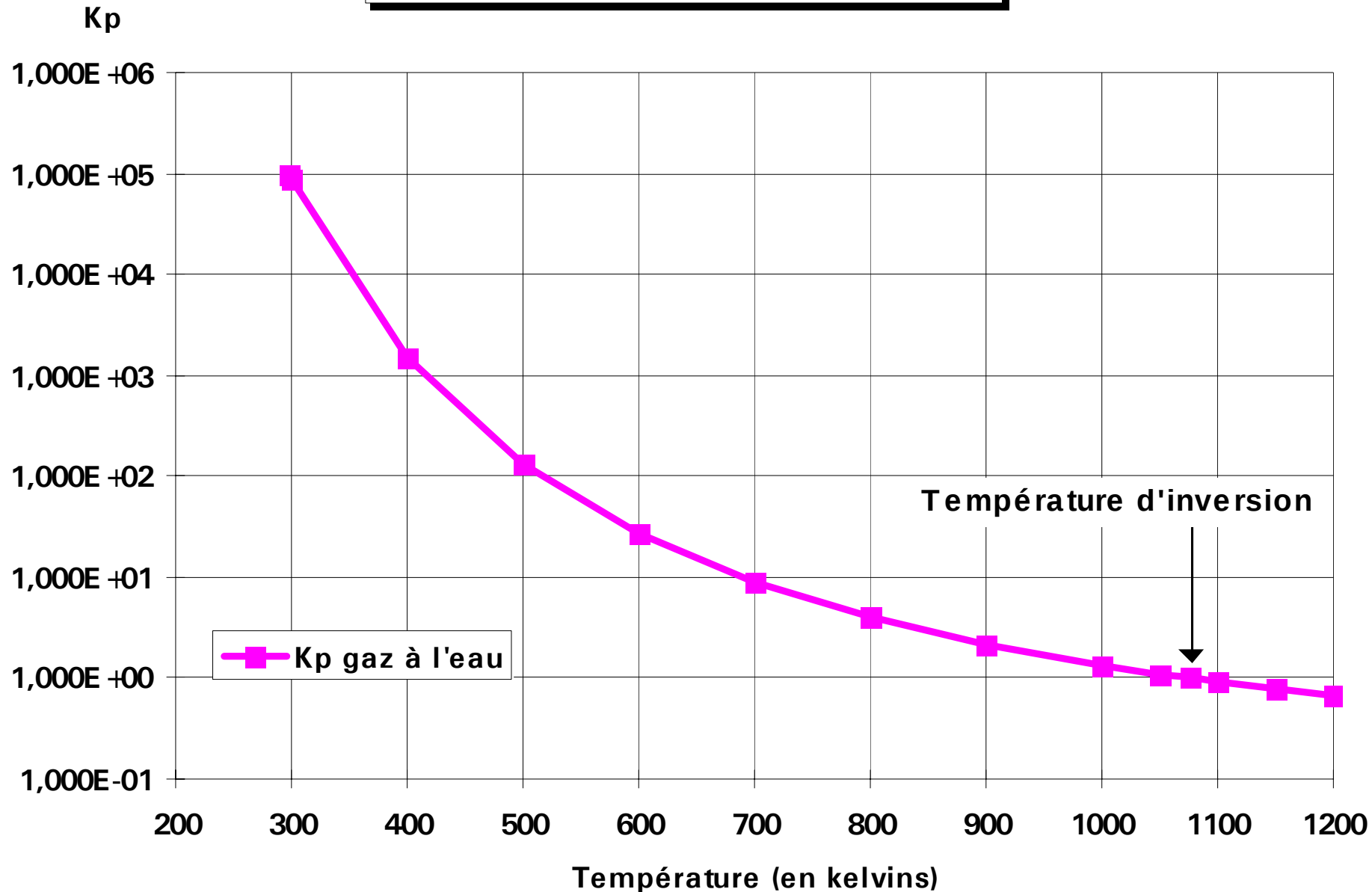
$p_{CO}/(p_{CO} + p_{CO2})$

Réduction de la magnétite en fer



<u>Réaction du gaz à l'eau</u>						
<u>Données</u>	H2	H2O	CO2	CO	Delta H, S, a	
					b, c	
H 298	0	-241.997	-393.769	-110.615	-41.157	
S 298	130,67	188,95	213,95	198,04	-42,37	
a	27,3	30,56	44,25	28,43	12,56	
b	0,00327	0,0103	0,00879	0,0041	-0,0023	
c	-50.000	0	862.000	46.000	766.000	
<u>Calculs</u>						
T	G H2	G H2O	G CO2	G CO	Delta G	Kp
298	-38.940	-298.304	-457.526	-169.631	-28.531	1,002E+05
300	-39.201	-298.682	-457.954	-170.027	-28.446	8,971E+04
400	-52.722	-318.112	-479.965	-190.293	-24.282	1,482E+03
500	-66.974	-338.417	-503.039	-211.311	-20.285	1,316E+02
600	-81.813	-359.440	-527.019	-232.939	-16.454	2,706E+01
700	-97.143	-381.078	-551.788	-255.081	-12.772	8,976E+00
800	-112.900	-403.257	-577.252	-277.670	-9.225	4,002E+00
850	-120.921	-414.531	-590.223	-289.116	-7.497	2,889
900	-129.032	-425.921	-603.343	-300.656	-5.797	2,170
950	-137.226	-437.422	-616.604	-312.285	-4.123	1,685
1000	-145.501	-449.030	-630.001	-323.999	-2.474	1,347
1076,38702	-158.289	-466.958	-650.719	-342.050	0	1,000
1100	-162.277	-472.547	-657.183	-347.667	754	0,921
1200	-179.335	-496.445	-684.848	-371.634	3.897	0,677

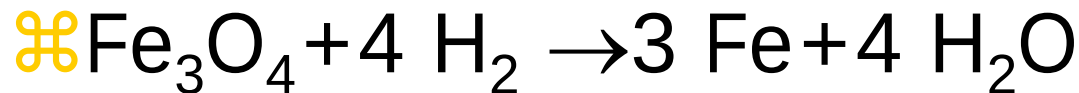
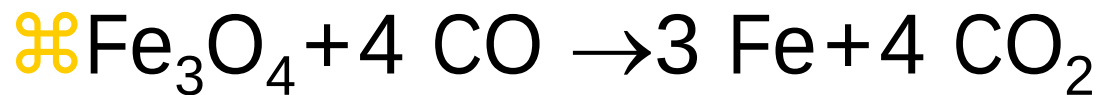
Réaction du gaz à l'eau



Variance 3



⌘ Réduction des oxydes par un mélange de réducteur gazeux : CO et H₂



Réduction indirecte

$$\text{⌘ } V = 4 + 2 - 3 = 3$$

Variance 3

⌘ 4 inconnues p_{CO} , p_{CO_2} , p_{H_2} , p_{H_2O}

⌘ équations

$$K_{pCO}(T) = \frac{p_{CO_2}^4}{p_{CO}^4}$$

$$K_{CO} = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$$

$$K_{pH_2}(T) = \frac{p_{H_2O}^4}{p_{H_2}^4}$$

$$K_{H_2} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$$

$$p_{CO} + p_{CO_2} + p_{H_2} + p_{H_2O} = P$$

$$\frac{p_{CO} + p_{CO_2}}{p_{H_2} + p_{H_2O}} = \frac{1}{v}$$

avec v variant entre
0 (pas d'hydrogène)
 ∞ (pas de carbone)

Variance 3

⌘ On en tire

$$p_{CO} = \frac{P}{(1 + v)(1 + KCO)}$$

$$p_{CO_2} = \frac{P * KCO}{(1 + v)(1 + KCO)}$$

$$p_{H_2} = \frac{Pv}{(1 + v)(1 + KH_2)}$$

$$p_{H_2O} = \frac{PvKH_2}{(1 + v)(1 + KH_2)}$$

Effet de v sur la composition du gaz à l'équilibre (T 400 K)

Réduction magnétite par CO et H₂ à 400 kelvins						
v	pCO	pCO ₂	pH ₂	pH ₂ O	nC	nO
0	0,31774381	0,68225619	0,000	0	37%	63%
0,2	0,264786509	0,568546825	0,166	0,000241091	32%	55%
0,5	0,211829207	0,45483746	0,333	0,000482183	27%	46%
1	0,158871905	0,341128095	0,499	0,000723274	21%	36%
2	0,105914603	0,22741873	0,666	0,000964366	15%	25%
3	0,079435953	0,170564047	0,749	0,001084912	12%	19%
4	0,063548762	0,136451238	0,799	0,001157239	9%	16%
5	0,052957302	0,113709365	0,832	0,001205457	8%	13%
10	0,028885801	0,06202329	0,908	0,001315045	4%	7%
20	0,015130658	0,03248839	0,951	0,001377666	2%	4%
100	0,003145978	0,006755012	0,989	0,001432227	0%	1%
1000	0,000317426	0,000681575	0,998	0,001445104	0%	0%
100000	3,17741E-06	6,82249E-06	0,999	0,001446535	0%	0%
Kp CO	21,256					
Kp H ₂	4,40E-12					

Variance 3

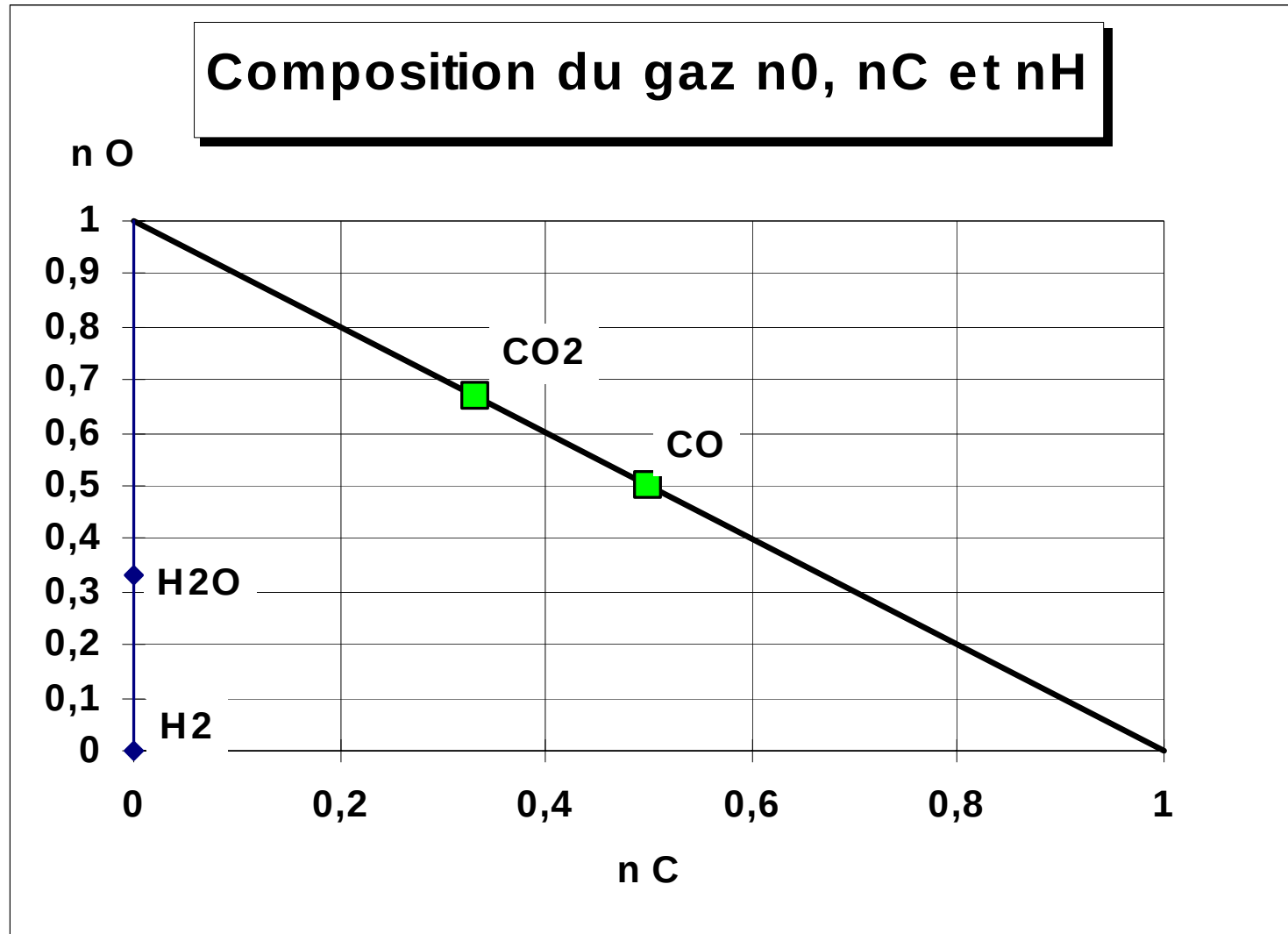
⌘ La composition du gaz peut être illustrée dans un diagramme n_C , n_O , n_H

$$n_C = \frac{p_{CO} + p_{CO_2}}{2 p_{CO} + 3 p_{CO_2} + 2 p_{H_2} + 3 p_{H_2O}}$$

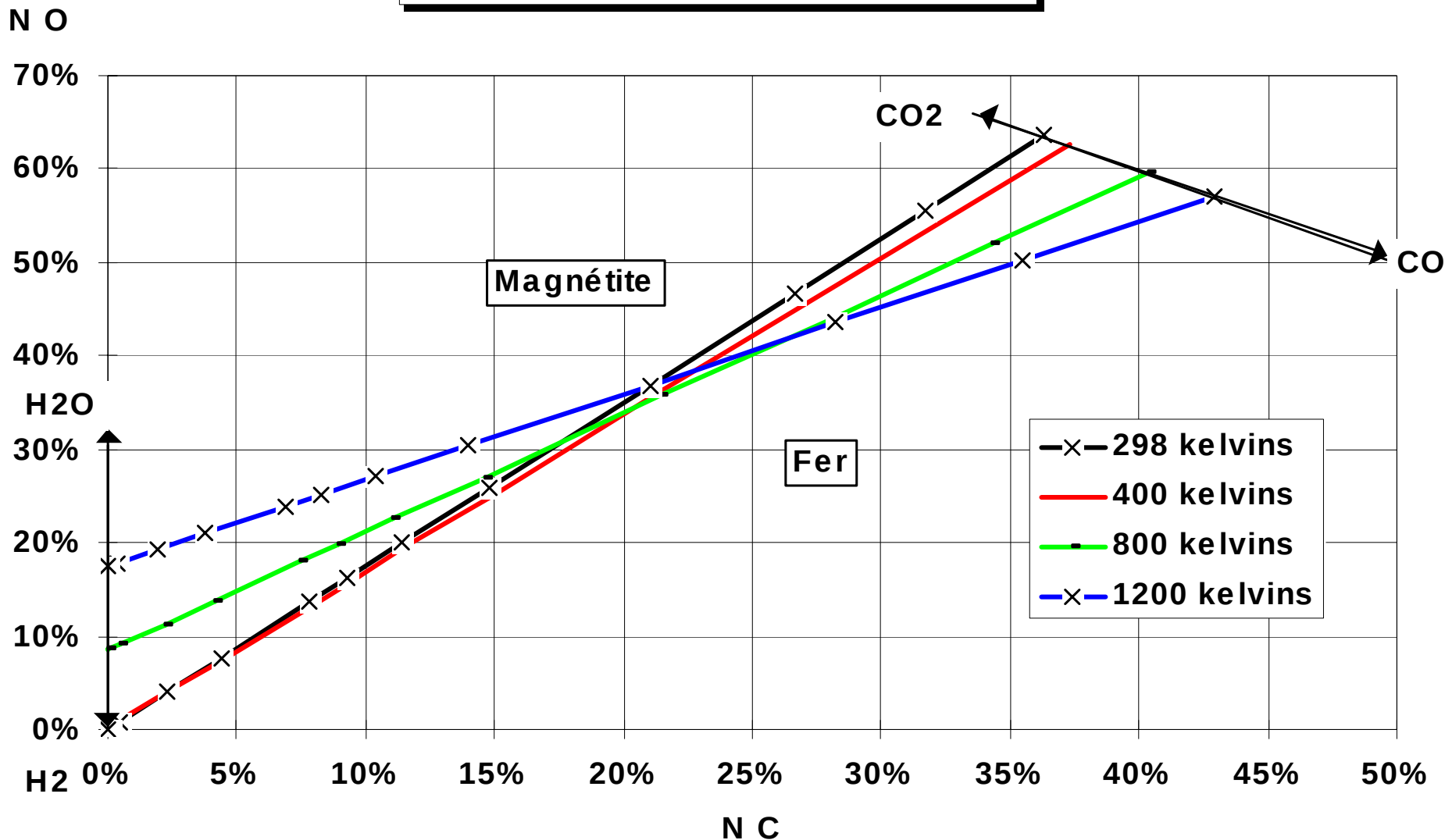
$$n_O = \frac{p_{CO} + 2 p_{CO_2} + p_{H_2O}}{2 p_{CO} + 3 p_{CO_2} + 2 p_{H_2} + 3 p_{H_2O}}$$

$$n_H = \frac{2 p_{H_2} + 2 p_{H_2O}}{2 p_{CO} + 3 p_{CO_2} + 2 p_{H_2} + 3 p_{H_2O}}$$

Trame du graphique



Equilibre de réduction

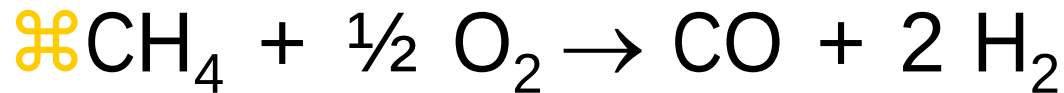


Variance 4

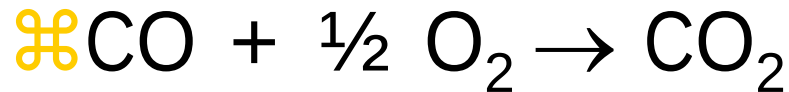


- ⌘ Fabrication des gaz réducteurs CO et H₂ par réformage d'un hydrocarbure par un gaz oxydant.
- ⌘ L'exemple choisi est celui du méthane CH₄
- ⌘ Les gaz oxydants sont O₂, CO₂ et H₂O
- ⌘ La variance est $3+2-1=4$
- ⌘ Il y a 6 inconnues p_{CO} , p_{CO_2} , p_{H_2} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{CH_4} et p_{O_2}

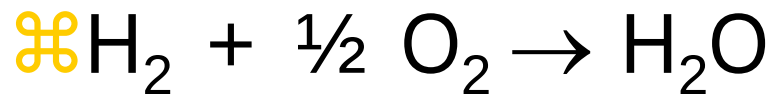
6 équations - 3 équilibres.



$$K_1 = \frac{p_{\text{CO}} \times p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CH}_4} \times \sqrt{p_{\text{O}_2}}}$$



$$K_2 \times \sqrt{p_{\text{O}_2}} = K_{\text{CO}} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$$



$$K_3 \times \sqrt{p_{\text{O}_2}} = K_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$$

6 équations - 3 bilans matière.



$$P = p_{CH_4} + p_{CO} + p_{CO_2} + p_{H_2} + p_{H_2O} + p_{O_2}$$

$$\frac{p_{CH_4} + p_{CO} + p_{CO_2}}{2p_{CH_4} + p_{H_2} + p_{H_2O}} = \frac{1}{v}$$

$$\frac{p_{CH_4} + p_{CO} + p_{CO_2}}{2p_{O_2} + p_{CO} + 2p_{CO_2} + p_{H_2O}} = \frac{1}{w}$$

Résolution - éliminations successives en fonction de p_{O_2} .

$$p_{CO_2} = K_{CO} \times p_{CO}$$

$$p_{H_2O} = K_{H_2} \times p_{H_2}$$

$$p_{H_2} = \frac{vp_{CO}(1+K_{CO}) + (v-2)p_{CH_4}}{1+K_{H_2}}$$

$$p_{CO} = \frac{2p_{O_2}(1+K_{H_2}) - p_{CH_4}[w+K_{H_2}(w-v+2)]}{(w-1) + K_{CO}(w-2) + K_{H_2}(w-v-1) + K_{CO}K_{H_2}(w-v-2)}$$

$$p_{CH_4} = \frac{(P-p_{O_2})[(w-1) + K_{CO}(w-2) + K_{H_2}(w-v-1) + K_{CO}K_{H_2}(w-v-2)] - 2p_{O_2}(1+v)(1+K_{CO})(1+K_{H_2})}{(1-v-2w) + 2K_{CO}(1-v-w) - K_{H_2}(1+v+2w) - 2K_{CO}K_{H_2}(v+w)}$$

Résolution - recherche de p_{O_2} .

⌘ Les 5 équations dépendent de p_{O_2} , qui peut être trouvé en vérifiant que

$$\frac{p_{CO} \times p_{H_2}^2}{p_{CH_4} \times \sqrt{p_{O_2}}}$$

vaut bien K_1 .

Exemple de calcul

	Kp1	Kp2	Kp3	P	v	w		Variable	pO2	KCO	KH2	pCH4
298	1,45584E+15	1,26623E+45	1,26356E+40	1	3	1		1,950441106	1,95E-73	5,59E+08	5,58E+03	0,499955206
300	1,32258E+15	5,91053E+44	6,5887E+39	1	3	1		6,005000866	6,01E-73	4,58E+08	5,11E+03	0,499951042
350	1,80187E+14	5,30832E+37	6,21214E+33	1	3	1		1,492070547	1,49E-62	6,48E+06	7,59E+02	0,499670864
400	4,34219E+13	2,72826E+32	1,84062E+29	1	3	1		93,16385791	9,32E-55	2,63E+05	1,78E+02	0,49859873
450	1,51152E+13	2,09E+28	5,44537E+25	1	3	1		107,1342479	1,07E-48	2,16E+04	5,64E+01	0,495622634
500	6,74943E+12	1,06314E+25	8,08055E+22	1	3	1		747,2754646	7,47E-44	2,91E+03	2,21E+01	0,489052983
550	3,59074E+12	2,14519E+22	3,87971E+20	1	3	1		6,724552791	6,72E-40	5,56E+02	1,01E+01	0,476864291
600	2,16889E+12	1,21747E+20	4,49851E+18	1	3	1		128,5723114	1,29E-36	1,38E+02	5,10E+00	0,457190882
650	1,43965E+12	1,53145E+18	1,02857E+17	1	3	1		73,43529312	7,34E-34	4,15E+01	2,79E+00	0,428876913
700	1,02644E+12	3,60122E+16	4,01214E+15	1	3	1		15,89713161	1,59E-31	1,44E+01	1,60E+00	0,391651651
750	7,73332E+11	1,39712E+15	2,40062E+14	1	3	1		1544,066266	1,54E-29	5,49E+00	9,43E-01	0,345531716
800	6,0833E+11	8,14219E+13	2,0343E+13	1	3	1		75981,97567	7,60E-28	2,24E+00	5,61E-01	0,29000179
850	4,95173E+11	6,63468E+12	2,29683E+12	1	3	1		2,08E+02	2,08E-26	9,56E-01	3,31E-01	0,225509824
900	4,14241E+11	7,14882E+11	3,29471E+11	1	3	1		3,40E+03	3,40E-25	4,17E-01	1,92E-01	0,158287053
950	3,54277E+11	97464075151	57831815482	1	3	1		3,58E+04	3,58E-24	1,84E-01	1,09E-01	0,100180843
1000	3,08488E+11	16230621076	12053637922	1	3	1		2,64E+05	2,64E-23	8,35E-02	6,20E-02	0,059038984
1050	2,726E+11	3208515473	2911318594	1	3	1		1,48E+06	1,48E-22	3,91E-02	3,55E-02	0,033865078
1100	2,43825E+11	735533749,5	798762028,9	1	3	1		6,75E+06	6,75E-22	1,91E-02	2,08E-02	0,019560303
1150	2,20285E+11	191798430	244871424,9	1	3	1		2,62E+07	2,62E-21	9,82E-03	1,25E-02	0,011586456
1200	2,00683E+11	55981225,06	82732825,67	1	3	1		8,94E+07	8,94E-21	5,29E-03	7,82E-03	0,007089626
1250	1,84096E+11	18043590,88	30451909,84	1	3	1		2,74E+08	2,74E-20	2,99E-03	5,04E-03	0,004487577
1300	1,69861E+11	6349181,861	12091920,19	1	3	1		7,67E+08	7,67E-20	1,76E-03	3,35E-03	0,002934925
1350	1,57486E+11	2415424,327	5136820,269	1	3	1		1,99E+09	1,99E-19	1,08E-03	2,29E-03	0,00197888
1400	1,46604E+11	985192,314	2317936,953	1	3	1		4,80E+09	4,80E-19	6,83E-04	1,61E-03	0,001372147
1450	1,36935E+11	427732,0514	1104164,215	1	3	1		1,09E+10	1,09E-18	4,47E-04	1,15E-03	0,00097607
1500	1,28265E+11	196441,8434	552284,8096	1	3	1		2,36E+10	2,36E-18	3,02E-04	8,48E-04	0,000710681

Exemple du réformage à H₂O pur.

