

Question	Résultat
<b>Ex. 1</b>	<b>Combustion du propane</b>
<b>1</b>	<b>Calorimètre de combustion adiabatique</b>
<b>1.a)</b>	$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(g)$ Ratio molaire $C_3H_8 / O_2 = 1/5$
<b>1.b)</b>	Variation d'enthalpie de combustion dans les conditions standards Loi de Hess : $\Delta_{Comb} \overline{H}_{298}^0 = 3\Delta_f \overline{H}_{298}^0(CO_2)g + 4\Delta_f \overline{H}_{298}^0(H_2O)g - \Delta_f \overline{H}_{298}^0(C_3H_8)g$ A.N. : $\Delta_{Comb} \overline{H}_{298}^0 = 3x(-394)+4(-242)-(-102)$ $\boxed{\Delta_{Comb} \overline{H}_{298}^0 = -2048 \text{ kJ.mol}^{-1}}$
<b>1.c)</b>	Calorimètre adiabatique : $Q_{\sigma,ext} = 0$ <b>Bilan énergétique</b> : $\Delta_{Comb} \overline{H}_{298}^0 + \int_{298}^{T_f} \sum C_{p(P)}.dT = 0$ A.N. : $-2048.10^{+3} + (3x27+ 4x30)x(T_f-298)=0$ $\boxed{T_f = 10487 \text{ K}}$ Commentaire : peu réaliste. (D'autres conditions opératoires sont nécessaires pour effectuer la mesure du PCI : mix air. Travailler sur 100 x moins de propane)
<b>1.d)</b>	Conditions opératoires : $P_{air} = 50 \text{ bar}$ ; $P_{C_3H_8} = 1 \text{ bar}$ . 20% d' $O_2$ et 80% de $N_2$ , alors $P_{O_2} = 10 \text{ bar}$ Ratio molaire $C_3H_8 / O_2 (= P_{C_3H_8} / P_{O_2} = 1/10$ car gaz parfaits). Excès d' $O_2$ constaté. <u>Avant réaction</u> : $n_{C_3H_8} = 1$ mole, 10 moles de $O_2$ et 40 moles d' $N_2$ (gaz inerte) <i>ou toutes autres valeurs vérifiant la proportionnalité 1/10/40.</i> Seules 5 moles d' $O_2$ vont réagir, il restera donc 5 moles d' $O_2$ après réaction <u>Après réaction</u> : 3 moles de $CO_2$ , 4 moles de $H_2O$ , 5 moles de $O_2$ en excès et 40 moles de $N_2$ ( <i>ou toutes autres valeurs vérifiant la proportionnalité 3/4/5/40</i> ) <b>Bilan énergétique</b> : $\Delta_{Comb} \overline{H}_{298}^0 + \int_{298}^{T_f} \sum C_{p(P)}.dT = 0$ (si valeur prise pour $n_{C_3H_8} = 1$ mole) avec $\sum C_{p(P)} = C_{p(CO_2)} + C_{p(H_2O)} + C_{p(O_2)} + C_{p(N_2)} = 3\overline{C}_{p(CO_2)} + 4\overline{C}_{p(H_2O)} + 5\overline{C}_{p(O_2)} + 40\overline{C}_{p(N_2)}$ : A.N. : $-2048.10^{+3} + (3x27+ 4x30+ 5x27+40x30)x(T_f-298)=0$ $\boxed{T_f = 1631 \text{ K}}$ Si autre valeur prise pour $n_{C_3H_8}$ , l'expression devient $nC_3H_8 \Delta_{Comb} \overline{H}_{298}^0 + \int_{298}^{T_f} \sum nC_3H_8 C_{p(P)}.dT = 0$ A.N. : $-2048.10^{+3} \times n_{C_3H_8} + (3nC_3H_8 \times 27 + 4nC_3H_8 \times 30 + 5nC_3H_8 \times 27 + 40nC_3H_8 \times 30)x(T_f-298)=0$ $\boxed{T_f = 1631 \text{ K}}$ Ce qui conduit bien sûr au même résultat.
<b>2)</b>	<b>Bombe de combustion non adiabatique V constant = 250 cm<sup>3</sup></b>
<b>2.a)</b>	Ratio molaire $C_3H_8 / O_2 (= P_{C_3H_8} / P_{O_2}) = 1/25$ car gaz parfaits <b>Initialement</b> : les gaz sont considérés comme des g.p. $T = 298 \text{ K}$ $n_{C_3H_8} = PV/RT = (1.10^5 \times 250.10^{-6}) / (8,314 \times 298)$ $\boxed{n_{C_3H_8} = 0,0101 \text{ mol}}$ $n_{O_2} = 25 \times n_{C_3H_8} = \boxed{n_{O_2} = 0,2523 \text{ mol}}$

	<p><b>Fin de combustion</b> : T = 298 K</p> <p><math>n_{C_3H_8} = 0 \text{ mol}</math></p> <p>Nombre de mole d'H<sub>2</sub>O produit : <math>n_{H_2O} = 4 \times n_{C_3H_8}</math> <math>n_{H_2O} = 0,0404 \text{ mol}</math></p> <p>Nombre de mole de CO<sub>2</sub> produit : <math>n_{CO_2} = 3 \times n_{C_3H_8}</math> <math>n_{CO_2} = 0,0303 \text{ mol}</math></p> <p>Nombre de mole d'O<sub>2</sub> en excès <math>n_{O_2} = 20 \times n_{C_3H_8} =</math> <math>n_{O_2} = 0,2020 \text{ mol}</math></p>
<b>2.b)</b>	<p>Fin de combustion : T = 298 K</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Pression si 100% H<sub>2</sub>O (g) : <math>P_{H_2O} = (n_{H_2O} \text{ g})RT/V</math> A.N. : <math>P_{H_2O} = (0,0404) \times 8,314 \times 298 / 250 \cdot 10^{-6} = 400375,6 \text{ Pa}</math> soit 3003 torr</li> <li>- Or à T = 298K : <math>P^*_{H_2O} = 23,76 \text{ torrs}</math> (valeur fournie)</li> </ul> <p>Par conséquent, équilibre liquide – vapeur pour H<sub>2</sub>O : et <math>P_{H_2O} = P^*_{H_2O} = 23,76 \text{ torrs}</math>. On peut calculer la quantité maximale d'eau sous forme de gaz <math>n_{H_2O} \text{ g}</math> :</p> <p>A.N. : <math>n_{H_2O} \text{ g} = (P^*_{H_2O}) \times V / RT = (23,76 \times 101325 / 760) \times 250 \cdot 10^{-6} / (8,314 \times 298)</math></p> <p><math>n_{H_2O} \text{ g} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}</math></p> <p>Négligeable par rapport à <math>n_{H_2O} \text{ total}</math> <math>(3,2 \cdot 10^{-4} / 0,0404) \cdot 100 = 0,79 \%</math> de la quantité d'eau totalement formée. Toute l'eau formée peut donc être considérée comme étant à l'état liquide uniquement.</p>
<b>2.c)</b>	<p>Expérience réalisée à volume constant : <math>Q_V = \Delta U</math></p> <p><math>\Delta U = -22,39 \text{ kJ}</math> pour <math>n_{C_3H_8} = 0,0101 \text{ mol}</math>, <math>\overline{\Delta U} = -2216,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}</math></p>
<b>2.d)</b>	<p>Energie interne : <math>\overline{\Delta H} = \overline{\Delta U} + \Delta(PV) \approx \overline{\Delta U} + R \cdot T \cdot \Delta n_g</math></p> <p>A.N. : <math>\Delta n_g = n_f - n_i = (3+20) - (1+25) = -3 \text{ moles}</math></p> <p><math>\overline{\Delta H} = -2216,8 + (-3) \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 10^{-3} = -2216,8 - 7,4327</math> <math>\overline{\Delta H} = -2224,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}</math></p> <p>= PCS</p>

Question	Résultat																														
<b>Ex. 2</b>	<b>Synthèse du méthanol</b>																														
<b>Partie A</b>	<b>Expérience réalisée à 100°C</b>																														
<b>1</b>	$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{CH}_3\text{OH (g)}) - \Delta_f H^\circ (\text{CO (g)}) - 2 \Delta_f H^\circ (\text{H}_2 \text{(g)}) = -90.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta_r S^\circ = S^\circ (\text{CH}_3\text{OH (g)}) - S^\circ (\text{CO (g)}) - 2 S^\circ (\text{H}_2 \text{(g)}) = -220.8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ $T = 398\text{K} \quad \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -8342 \text{ J.mol}^{-1}$ $K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{R \times T}\right) = 14.7$																														
<b>2.a</b>	Tableau d'avancement Rendement en méthanol $\eta = \frac{n \text{ CH}_3\text{OH (g)}}{n \text{ max CH}_3\text{OH (g)}} = \frac{x}{n_0}$ <table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <thead> <tr> <th></th> <th>CO (g)</th> <th>2 H<sub>2</sub> (g)</th> <th><math>\rightleftharpoons</math></th> <th>CH<sub>3</sub>OH (g)</th> <th>n<sub>T</sub> (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>EI</td> <td>n<sub>0</sub></td> <td>2n<sub>0</sub></td> <td></td> <td>-</td> <td>3 n<sub>0</sub></td> </tr> <tr> <td>Eq</td> <td>n<sub>0</sub> - x</td> <td>2n<sub>0</sub> - 2x</td> <td></td> <td>x</td> <td>3n<sub>0</sub> - 2x</td> </tr> <tr> <td>Eq</td> <td>n<sub>0</sub> (1-η)</td> <td>2n<sub>0</sub> (1-η)</td> <td></td> <td>n<sub>0</sub> η</td> <td>n<sub>0</sub> (3 - 2η)</td> </tr> <tr> <td>Fract. molaire</td> <td><math>\frac{(1-\eta)}{(3-2\eta)}</math></td> <td><math>\frac{2 \times (1-\eta)}{(3-2\eta)}</math></td> <td></td> <td><math>\frac{\eta}{(3-2\eta)}</math></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $K^\circ = \frac{p \text{ CH}_3\text{OH} \times (p^\circ)^2}{p \text{ CO} \times (p \text{ H}_2)^2}$ $K^\circ = \frac{x (3n_0 - 2x)^2}{4 \times (n_0 - x)^3} \times \frac{(p^\circ)^2}{(P_T)^2}$ $K^\circ = \frac{\eta (3 - 2\eta)^2}{4 \times (1 - \eta)^3} \times \frac{(p^\circ)^2}{(P_T)^2}$		CO (g)	2 H <sub>2</sub> (g)	$\rightleftharpoons$	CH <sub>3</sub> OH (g)	n <sub>T</sub> (g)	EI	n <sub>0</sub>	2n <sub>0</sub>		-	3 n <sub>0</sub>	Eq	n <sub>0</sub> - x	2n <sub>0</sub> - 2x		x	3n <sub>0</sub> - 2x	Eq	n <sub>0</sub> (1-η)	2n <sub>0</sub> (1-η)		n <sub>0</sub> η	n <sub>0</sub> (3 - 2η)	Fract. molaire	$\frac{(1-\eta)}{(3-2\eta)}$	$\frac{2 \times (1-\eta)}{(3-2\eta)}$		$\frac{\eta}{(3-2\eta)}$	
	CO (g)	2 H <sub>2</sub> (g)	$\rightleftharpoons$	CH <sub>3</sub> OH (g)	n <sub>T</sub> (g)																										
EI	n <sub>0</sub>	2n <sub>0</sub>		-	3 n <sub>0</sub>																										
Eq	n <sub>0</sub> - x	2n <sub>0</sub> - 2x		x	3n <sub>0</sub> - 2x																										
Eq	n <sub>0</sub> (1-η)	2n <sub>0</sub> (1-η)		n <sub>0</sub> η	n <sub>0</sub> (3 - 2η)																										
Fract. molaire	$\frac{(1-\eta)}{(3-2\eta)}$	$\frac{2 \times (1-\eta)}{(3-2\eta)}$		$\frac{\eta}{(3-2\eta)}$																											
<b>2.b</b>	Parmi les propositions de l'énoncé, seul $\eta = \mathbf{0,686}$ vérifie l'équation ci-dessus																														
<b>3.a</b>	Tableau d'avancement : Définir le taux d'avancement (ou rendement) par rapport au réactif limitant soit H <sub>2</sub> (g) Rendement en méthanol $\eta = \frac{n \text{ CH}_3\text{OH (g)}}{n \text{ max CH}_3\text{OH (g)}} = \frac{x}{n_0/2} = \frac{2x}{n_0}$ <table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <thead> <tr> <th></th> <th>CO (g)</th> <th>2 H<sub>2</sub> (g)</th> <th><math>\rightleftharpoons</math></th> <th>CH<sub>3</sub>OH (g)</th> <th>n<sub>T</sub> (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>EI</td> <td>n<sub>0</sub></td> <td>n<sub>0</sub></td> <td></td> <td>-</td> <td>2 n<sub>0</sub></td> </tr> <tr> <td>Eq</td> <td>n<sub>0</sub> - x</td> <td>n<sub>0</sub> - 2x</td> <td></td> <td>x</td> <td>2n<sub>0</sub> - 2x</td> </tr> <tr> <td>Eq</td> <td>n<sub>0</sub> (1-η/2)</td> <td>n<sub>0</sub> (1-η)</td> <td></td> <td>n<sub>0</sub> η/2</td> <td>n<sub>0</sub> (2 - η)</td> </tr> <tr> <td>Fract. molaire</td> <td><math>\frac{(1-\eta/2)}{(2-\eta)} = 1/2</math></td> <td><math>\frac{(1-\eta)}{(2-\eta)}</math></td> <td></td> <td><math>\frac{\eta}{2 \times (2-\eta)}</math></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $K^\circ = \frac{p \text{ CH}_3\text{OH} (p^\circ)^2}{p \text{ CO} \times (p \text{ H}_2)^2} = \frac{\eta \times (2-\eta)}{(1-\eta)^2} \times \frac{(p^\circ)^2}{(P_T)^2} = 14.7$		CO (g)	2 H <sub>2</sub> (g)	$\rightleftharpoons$	CH <sub>3</sub> OH (g)	n <sub>T</sub> (g)	EI	n <sub>0</sub>	n <sub>0</sub>		-	2 n <sub>0</sub>	Eq	n <sub>0</sub> - x	n <sub>0</sub> - 2x		x	2n <sub>0</sub> - 2x	Eq	n <sub>0</sub> (1-η/2)	n <sub>0</sub> (1-η)		n <sub>0</sub> η/2	n <sub>0</sub> (2 - η)	Fract. molaire	$\frac{(1-\eta/2)}{(2-\eta)} = 1/2$	$\frac{(1-\eta)}{(2-\eta)}$		$\frac{\eta}{2 \times (2-\eta)}$	
	CO (g)	2 H <sub>2</sub> (g)	$\rightleftharpoons$	CH <sub>3</sub> OH (g)	n <sub>T</sub> (g)																										
EI	n <sub>0</sub>	n <sub>0</sub>		-	2 n <sub>0</sub>																										
Eq	n <sub>0</sub> - x	n <sub>0</sub> - 2x		x	2n <sub>0</sub> - 2x																										
Eq	n <sub>0</sub> (1-η/2)	n <sub>0</sub> (1-η)		n <sub>0</sub> η/2	n <sub>0</sub> (2 - η)																										
Fract. molaire	$\frac{(1-\eta/2)}{(2-\eta)} = 1/2$	$\frac{(1-\eta)}{(2-\eta)}$		$\frac{\eta}{2 \times (2-\eta)}$																											

<b>3.b</b>	<p>Calcul du Rendement :</p> $\left(K^0 \times \left(\frac{P_T}{P^0}\right)^2 + 1\right) \eta^2 - 2 \left(K^0 \times \left(\frac{P_T}{P^0}\right)^2 + 1\right) \eta + K^0 \times \left(\frac{P_T}{P^0}\right)^2 = 0$ $K^0 = 14.7 \text{ et } P_T = P^0 = 1 \text{ bar} \rightarrow 15.7 \eta^2 - 31.4 \eta + 14.7 = 0$ <p>2 solutions mathématiques : <math>\eta = 0.748</math> et <math>1.252</math>  Or la seconde solution n'est pas possible car rendement doit être inférieur à 1  Unique solution : <math>\eta = \mathbf{0.748}</math></p>																					
<b>4.a</b> <b>4.b</b>	<p><math>\Delta n = -2</math> donc l'augmentation de la pression favorise le sens direct de la réaction :  augmente le rendement  <math>\Delta rH &lt; 0</math> donc la diminution de la température favorise le sens direct de la réaction :  augmente le rendement</p>																					
<b>Partie B</b>	<b>Expérience réalisée à 310°C</b>																					
<b>1.</b>	<table border="1" data-bbox="316 779 1436 958"> <thead> <tr> <th></th> <th>CO (g)</th> <th>2 H<sub>2</sub> (g)</th> <th><math>\rightleftharpoons</math></th> <th>CH<sub>3</sub>OH (g)</th> <th>Ar (g)</th> <th>n<sub>T</sub> (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Eq</td> <td>13.5</td> <td>60.9</td> <td></td> <td>21.3</td> <td>4.3</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>Pression part (bar)</td> <td>21.6</td> <td>97.4</td> <td></td> <td>34.1</td> <td>6.9</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>A partir des fractions molaires <math>K^0 = \frac{y_{CH_3OH}}{y_{CO} \times (y_{H_2})^2} \times \frac{(p^0)^2}{(P_T)^2} = 1.66 \cdot 10^{-4}</math>  Ou à partir des pressions partielles <math>K^0 = \frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO} \times (p_{H_2})^2} \times (p^0)^2 = 1.66 \cdot 10^{-4}</math></p>		CO (g)	2 H <sub>2</sub> (g)	$\rightleftharpoons$	CH <sub>3</sub> OH (g)	Ar (g)	n <sub>T</sub> (g)	Eq	13.5	60.9		21.3	4.3	100	Pression part (bar)	21.6	97.4		34.1	6.9	
	CO (g)	2 H <sub>2</sub> (g)	$\rightleftharpoons$	CH <sub>3</sub> OH (g)	Ar (g)	n <sub>T</sub> (g)																
Eq	13.5	60.9		21.3	4.3	100																
Pression part (bar)	21.6	97.4		34.1	6.9																	
<b>2.</b>	<p><math>T = 310^\circ\text{C} = 583 \text{ K}</math></p> $\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta C_p (T - 298)$ $\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta C_p \ln \frac{T}{298}$ <p>avec <math>\Delta C_p = C_{p(CH_3OH_g)} - C_{p(CO_g)} - C_{p(H_2_g)} = \bar{C}_{p(CH_3OH_g)} - \bar{C}_{p(CO_g)} - 2 \cdot \bar{C}_{p(H_2_g)} = -38.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}</math></p> <p>Applications numériques :</p> $\Delta H_{583} = -101.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta S_{583} = -246.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta G_{583K}^0 = 42168 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $K_{583K}^0 = 1.66 \cdot 10^{-4}$ <p>Si utilisation de Van't Hoff (l'influence des C<sub>p</sub> est négligée),  <math>\ln K_2 = \ln K_1 - \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)</math> et <math>K_2 = 3.89 \cdot 10^{-4}</math>  Toutefois, l'énoncé imposait d'utiliser les C<sub>p</sub> (écart non négligeable vu la faible valeur de <math>K_{583K}^0</math>)</p>																					