

Question	Résultat
Ex. 1	Combustion du propane
1	Calorimètre de combustion adiabatique
1.a)	$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(g)$ Ratio molaire $C_3H_8 / O_2 = 1/5$
1.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. : $\Delta_{Comb} \overline{H}_{298}^0 = 3x(-394)+4(-242)-(-102)$ $\boxed{\Delta_{Comb} \overline{H}_{298}^0 = -2048 \text{ kJ.mol}^{-1}}$
1.c)	Calorimètre adiabatique : $Q_{\sigma,ext} = 0$ Bilan énergétique : $\Delta_{Comb} \overline{H}_{298}^0 + \int_{298}^{T_f} \sum C_{p(P)}.dT = 0$ 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)
1.d)	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>) Bilan énergétique : $\Delta_{Comb} \overline{H}_{298}^0 + \int_{298}^{T_f} \sum C_{p(P)}.dT = 0$ (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.
2)	Bombe de combustion non adiabatique V constant = 250 cm³
2.a)	Ratio molaire $C_3H_8 / O_2 (= P_{C_3H_8} / P_{O_2}) = 1/25$ car gaz parfaits Initialement : 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>Fin de combustion : T = 298 K</p> <p>$n_{C_3H_8} = 0 \text{ mol}$</p> <p>Nombre de mole d'H₂O produit : $n_{H_2O} = 4 \times n_{C_3H_8}$ $n_{H_2O} = 0,0404 \text{ mol}$</p> <p>Nombre de mole de CO₂ produit : $n_{CO_2} = 3 \times n_{C_3H_8}$ $n_{CO_2} = 0,0303 \text{ mol}$</p> <p>Nombre de mole d'O₂ en excès $n_{O_2} = 20 \times n_{C_3H_8} =$ $n_{O_2} = 0,2020 \text{ mol}$</p>
2.b)	<p>Fin de combustion : T = 298 K</p> <ul style="list-style-type: none"> - Pression si 100% H₂O (g) : $P_{H_2O} = (n_{H_2O} \text{ g})RT/V$ A.N. : $P_{H_2O} = (0,0404) \times 8,314 \times 298 / 250 \cdot 10^{-6} = 400375,6 \text{ Pa}$ soit 3003 torr - Or à T = 298K : $P^*_{H_2O} = 23,76 \text{ torrs}$ (valeur fournie) <p>Par conséquent, équilibre liquide – vapeur pour H₂O : et $P_{H_2O} = P^*_{H_2O} = 23,76 \text{ torrs}$. On peut calculer la quantité maximale d'eau sous forme de gaz $n_{H_2O} \text{ g}$:</p> <p>A.N. : $n_{H_2O} \text{ g} = (P^*_{H_2O}) \times V / RT = (23,76 \cdot 101325 / 760) \times 250 \cdot 10^{-6} / (8,314 \times 298)$</p> <p>$n_{H_2O} \text{ g} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$</p> <p>Négligeable par rapport à $n_{H_2O} \text{ total}$ $(3,2 \cdot 10^{-4} / 0,0404) \cdot 100 = 0,79 \%$ de la quantité d'eau totalement formée. Toute l'eau formée peut donc être considérée comme étant à l'état liquide uniquement.</p>
2.c)	<p>Expérience réalisée à volume constant : $Q_V = \Delta U$</p> <p>$\Delta U = -22,39 \text{ kJ}$ pour $n_{C_3H_8} = 0,0101 \text{ mol}$, $\overline{\Delta U} = -2216,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$</p>
2.d)	<p>Energie interne : $\Delta \overline{H} = \Delta \overline{U} + \Delta(PV) \approx \Delta \overline{U} + R \cdot T \cdot \Delta n_g$</p> <p>A.N. : $\Delta n_g = n_f - n_i = (3+20) - (1+25) = -3 \text{ moles}$</p> <p>$\Delta \overline{H} = -2216,8 + (-3) \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 10^{-3} = -2216,8 - 7,4327$ $\Delta \overline{H} = -2224,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$</p> <p>= PCS</p>

Question	Résultat																														
Ex. 2	Synthèse du méthanol																														
Partie A	Expérience réalisée à 100°C																														
1	$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{CH}_3\text{OH (g)}) - \Delta_f H^\circ (\text{CO (g)}) - 2 \Delta_f H^\circ (\text{H}_2 \text{(g)}) = -90.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta_r S^\circ = S^\circ (\text{CH}_3\text{OH (g)}) - S^\circ (\text{CO (g)}) - 2 S^\circ (\text{H}_2 \text{(g)}) = -220.8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ $T = 398\text{K} \quad \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -8342 \text{ J.mol}^{-1}$ $K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{R \times T}\right) = 14.7$																														
2.a	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 H₂ (g)</th> <th>\rightleftharpoons</th> <th>CH₃OH (g)</th> <th>n_T (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>EI</td> <td>n₀</td> <td>2n₀</td> <td></td> <td>-</td> <td>3 n₀</td> </tr> <tr> <td>Eq</td> <td>n₀ - x</td> <td>2n₀ - 2x</td> <td></td> <td>x</td> <td>3n₀ - 2x</td> </tr> <tr> <td>Eq</td> <td>n₀ (1-η)</td> <td>2n₀ (1-η)</td> <td></td> <td>n₀ η</td> <td>n₀ (3 - 2η)</td> </tr> <tr> <td>Fract. molaire</td> <td>$\frac{(1-\eta)}{(3-2\eta)}$</td> <td>$\frac{2 \times (1-\eta)}{(3-2\eta)}$</td> <td></td> <td>$\frac{\eta}{(3-2\eta)}$</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 ₂ (g)	\rightleftharpoons	CH ₃ OH (g)	n _T (g)	EI	n ₀	2n ₀		-	3 n ₀	Eq	n ₀ - x	2n ₀ - 2x		x	3n ₀ - 2x	Eq	n ₀ (1-η)	2n ₀ (1-η)		n ₀ η	n ₀ (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 ₂ (g)	\rightleftharpoons	CH ₃ OH (g)	n _T (g)																										
EI	n ₀	2n ₀		-	3 n ₀																										
Eq	n ₀ - x	2n ₀ - 2x		x	3n ₀ - 2x																										
Eq	n ₀ (1-η)	2n ₀ (1-η)		n ₀ η	n ₀ (3 - 2η)																										
Fract. molaire	$\frac{(1-\eta)}{(3-2\eta)}$	$\frac{2 \times (1-\eta)}{(3-2\eta)}$		$\frac{\eta}{(3-2\eta)}$																											
2.b	Parmi les propositions de l'énoncé, seul $\eta = \mathbf{0,686}$ vérifie l'équation ci-dessus																														
3.a	Tableau d'avancement : Définir le taux d'avancement (ou rendement) par rapport au réactif limitant soit H ₂ (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 H₂ (g)</th> <th>\rightleftharpoons</th> <th>CH₃OH (g)</th> <th>n_T (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>EI</td> <td>n₀</td> <td>n₀</td> <td></td> <td>-</td> <td>2 n₀</td> </tr> <tr> <td>Eq</td> <td>n₀ - x</td> <td>n₀ - 2x</td> <td></td> <td>x</td> <td>2n₀ - 2x</td> </tr> <tr> <td>Eq</td> <td>n₀ (1-η/2)</td> <td>n₀ (1-η)</td> <td></td> <td>n₀ η/2</td> <td>n₀ (2 - η)</td> </tr> <tr> <td>Fract. molaire</td> <td>$\frac{(1-\eta/2)}{(2-\eta)} = 1/2$</td> <td>$\frac{(1-\eta)}{(2-\eta)}$</td> <td></td> <td>$\frac{\eta}{2 \times (2-\eta)}$</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 ₂ (g)	\rightleftharpoons	CH ₃ OH (g)	n _T (g)	EI	n ₀	n ₀		-	2 n ₀	Eq	n ₀ - x	n ₀ - 2x		x	2n ₀ - 2x	Eq	n ₀ (1-η/2)	n ₀ (1-η)		n ₀ η/2	n ₀ (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 ₂ (g)	\rightleftharpoons	CH ₃ OH (g)	n _T (g)																										
EI	n ₀	n ₀		-	2 n ₀																										
Eq	n ₀ - x	n ₀ - 2x		x	2n ₀ - 2x																										
Eq	n ₀ (1-η/2)	n ₀ (1-η)		n ₀ η/2	n ₀ (2 - η)																										
Fract. molaire	$\frac{(1-\eta/2)}{(2-\eta)} = 1/2$	$\frac{(1-\eta)}{(2-\eta)}$		$\frac{\eta}{2 \times (2-\eta)}$																											

3.b	Calcul du Rendement : $\left(K^0 \times \left(\frac{P_T}{P^0}\right)^2 + 1\right)\eta^2 - 2\left(K^0 \times \left(\frac{P_T}{P^0}\right)^2 + 1\right)\eta + K^0 \times \left(\frac{P_T}{P^0}\right)^2 = 0$ $K^0 = 14.7 \text{ et } P_T = P^0 = 1 \text{ bar} \rightarrow 15.7 \eta^2 - 31.4 \eta + 14.7 = 0$ 2 solutions mathématiques : $\eta = 0.748$ et 1.252 Or la seconde solution n'est pas possible car rendement doit être inférieur à 1 Unique solution : $\eta = \mathbf{0.748}$																					
4.a 4.b	$\Delta n = -2$ donc l'augmentation de la pression favorise le sens direct de la réaction : augmente le rendement $\Delta rH < 0$ donc la diminution de la température favorise le sens direct de la réaction : augmente le rendement																					
Partie B	Expérience réalisée à 310°C																					
1.	<table border="1" data-bbox="316 779 1436 958"> <thead> <tr> <th></th> <th>CO (g)</th> <th>2 H₂ (g)</th> <th>\rightleftharpoons</th> <th>CH₃OH (g)</th> <th>Ar (g)</th> <th>n_T (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 $K^0 = \frac{y_{CH_3OH}}{y_{CO} \times (y_{H_2})^2} \times \frac{(p^0)^2}{(P_T)^2} = 1.66 \cdot 10^{-4}$ Ou à partir des pressions partielles $K^0 = \frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO} \times (p_{H_2})^2} \times (p^0)^2 = 1.66 \cdot 10^{-4}$</p>		CO (g)	2 H ₂ (g)	\rightleftharpoons	CH ₃ OH (g)	Ar (g)	n _T (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 ₂ (g)	\rightleftharpoons	CH ₃ OH (g)	Ar (g)	n _T (g)																
Eq	13.5	60.9		21.3	4.3	100																
Pression part (bar)	21.6	97.4		34.1	6.9																	
2.	$T = 310^\circ\text{C} = 583 \text{ K}$ $\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta C_p (T - 298)$ $\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta C_p \ln \frac{T}{298}$ avec $\Delta C_p = C_{P(CH_3OH_g)} - C_{P(CO_g)} - C_{P(H_2_g)} = \bar{C}_{P(CH_3OH_g)} - \bar{C}_{P(CO_g)} - 2\bar{C}_{P(H_2_g)} = -38.5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ Applications numériques : $\Delta H_{583} = -101.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta S_{583} = -246.6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ $\Delta G_{583K}^0 = 42168 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ $K_{583K}^0 = 1.66 \cdot 10^{-4}$ Si utilisation de Van't Hoff (l'influence des C _p est négligée), $\ln K_2 = \ln K_1 - \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ et $K_2 = 3.89 \cdot 10^{-4}$ Toutefois, l'énoncé imposait d'utiliser les C _p (écart non négligeable vu la faible valeur de K_{583K}^0)																					