

Physique II – Thermodynamique

Solutions de l'Examen 2020

PROBLÈME I DISTILLATION FRACTIONÉE (15/145 POINTS)

IA PROBLEME

On donne ci-dessous les diagrammes de phase des solutions aqueuses d'ammoniac et de 1,4-dioxane.

1. On suppose une solution aqueuse avec une fraction massique en 1,4-dioxane de 0,1. Quelle est la composition de la vapeur formée quand la solution est portée à ébullition (trouver graphiquement, sans calcul)?
2. Combien d'étapes de distillation sont nécessaires pour obtenir une pureté maximale de la solution? Quelle est la fraction molaire en 1,4-dioxane à ce point? Commentez.
3. Comparez ce résultat avec celui obtenu après distillation d'un mélange eau-ammoniac partant de la même fraction massique initiale en ammoniac ; quelles sont les différences principales, leur origine et quelles sont les conséquences dans le contexte de la distillation?
4. La constante ébullioscopique de l'eau est inférieure à celle de 1,4-dioxane. Spéculez comment le diagramme de phases correspondant changerait après la dissolution d'un sel dans la solution. Comment ceci affecterait-il le résultat de la distillation?

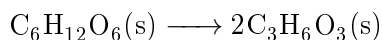
IB SOLUTION

1. 59% dioxane, 41% water (1 point; 0.5 if only the fraction of dioxane is indicated)
2. 3; this is an azeotrope, so we can not reach 100% purity. Final composition: 83% dioxane, 17% water (4 points in total; 1 point for number of steps, 1 point for correct composition; 2 for correct explanation)
3. The main difference is that the water/ammonia mixture is not an azeotrope, so distillation leads to complete separation. Starting from 10% ammonia leaves pure water in the original container and pure ammonia in the collector. (5 points; 2 for composition, +3 for correct explanation)
4. due to the colligative properties of the solvents, adding a salt increases the boiling point of each of the components. Since the ebullioscopic constant of water is lower than that of dioxane, the increase is also lower - in the diagram this reduces the vapor pressure of the pure solvents, i.e. to either end of the horizontal scale, but it is reduced more on the dioxane side. Because of the different effect of a salt on the components of the mixture, the azeotrope most probably changes as well, and it will be formed with a different composition. Since at any given temperature the vapor pressure of dioxane is reduced more than that of water, one may hope that the azeotrope is pushed towards higher dioxane content (but I am not actually sure if this is the case). (5 points; 1 for effect of adding salt; 1 for correct assignment of differences in change; 3 for "good" speculation on the consequences).

PROBLÈME II LE GLUCOSE (20/145 POINTS)

IIA PROBLEME

1. Les êtres vivants utilisent le glucose comme source d'énergie. Cette énergie est libérée par la réaction de glycolyse enzymatique qui conduit à l'acide lactique (dont l'accumulation dans les muscles est à l'origine des courbatures) selon :



- (a) Calculez l'enthalpie standard de cette réaction à 25 °C et sous 1 bar.
 - (b) Calculez l'enthalpie standard de cette réaction à 37 °C et sous 1 bar.
 - (c) Le rendement bioénergétique de cette réaction est de 20%. Combien de grammes de glucose faudrait-il qu'une alpiniste saine (dont la masse, équipement compris, est 80 kg) mange pour monter de Zermatt (altitude de 1600 m) au sommet du Cervin (altitude de 4478 m), en ne consommant que cela ?
2. La pression osmotique dans les cellules du corps humain est d'environ de 7.8 bar. Expliquez qu'est-ce qui se passe avec nos cellules si on boit de l'eau pure, ou de l'eau de mer (molalité totale de sels de 1.1 mol/kg d'eau, supposant un facteur van t'Hoff effectif de 1).
 3. Quelle masse de glucose doit être dissoute dans 1 L d'eau pour préparer un boisson isotonique ? Quelle elle celle-ci de NaCl ? Commentez.

Données:

Nom du corps pur	Formule et état physique	M (g·mol ⁻¹)	$\Delta_f H_{298}^\ominus$ (kJ·mol ⁻¹)	$C_{p,298}^\ominus$ (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	180	-1259.8	225
Acide lactique	C ₃ H ₆ O ₃ (s)	90	-697.0	127.8
Chlorure de sodium	NaCl(s)	58.5		

IIB SOLUTION

1. Question 1

$$(a) \Delta_r H_{298}^{\ominus} = 2\Delta_f H_{AcLac,298}^{\ominus} - \Delta_f H_{gluc,298}^{\ominus} = -134.2 \text{ kJ/mol (2 points)}$$

$$(b) \Delta_r H_T^{\ominus} = \Delta_r H_{298K}^{\ominus} + \int_{298}^T \Delta_r C_P dT = \Delta_r H_{298K}^{\ominus} + \Delta_r C_P (T - 298)$$

$$\Delta_r C_P = 2C_{P(AcLac,s,298K)} - C_{P(Glucose,s,298K)} = 2 \cdot 127.8 - 225 = 30.6 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_T^{\ominus} = -134200 - 298 \cdot 30.6 + 30.6T \quad \Delta_r H_T^{\ominus} = -143318.8 + 30.6T$$

$$\Delta_r H_{310K}^{\ominus} = -143318.8 + 30.6 \cdot 310 = -133832.8 \text{ J.mol}^{-1} = -133.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

(5 points)

$$(c) E_{necessary} = mg\Delta h$$

$$E_{gluc} = 5E_{necessary} = 5mg\Delta h = 2.256 \text{ kJ} = n\Delta_r H^{\ominus}$$

$$m_{Glucose} = n_{Glucose} \cdot M$$

$$\frac{5mg\Delta h m_{mol}}{\Delta_r H^{\ominus}} = \frac{80 \text{ kg} \cdot 9.81 \text{ kgm/s}^2 \cdot 2878 \text{ m} \cdot 180 \text{ g/mol}}{133800 \text{ J/mol}}$$

$$= 15192 \text{ g} = 15.2 \text{ kg}$$

3 points

2. If we drink pure water (with a higher osmotic pressure than inside our cells) then water will be forced into the cells, eventually making them explode. Sea water has an osmotic pressure of 27 bars, implying that in this case the flow of water is from the cells out to the environment until they dry out and die. (4 points)
3. with $\Pi = iMRT = 7.8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ and $i=1$ (glucose) we find $M=0.312 \text{ mol/L}$, corresponding to 56.2 g/L. In the case of NaCl we find 0.157 mol/L (half, because the van t'Hoff factor is 2), corresponding to 9.2 g/L. Answer: 56.2 grams of Glucose or 9.2 g of NaCl. (6 points)

PROBLÈME III ETATS D'UN MÉLANGE AIR/ÉTHANOL (20/145 POINTS)

IIIA PROBLEME

Dans un laboratoire on étudie un cylindre avec un piston qui est libre de se mouvoir jusqu'à un volume *maximum* du cylindre de $V_{max} = 8$ L (délimité par les butées telles que représentées sur la figure ci-contre). Dans ce cylindre on introduit 0.200 mol d'air à pression atmosphérique et température ambiante, ainsi définissant l'état A. On introduit ensuite 7 cm³ d'éthanol liquide, on laisse l'équilibre s'établir (état B). L'état C est finalement obtenu en chauffant le contenu jusqu'à une température de 85 °C. Avant d'atteindre cette température, le piston arrive en butée.

1. Quel est le volume occupé par l'air à l'équilibre à l'état A ?
2. En supposant que l'éthanol n'est pas totalement vaporisé, déterminez pour l'état B :
 - (a) la pression partielle de l'éthanol,
 - (b) la pression partielle de l'air,
 - (c) le volume occupé par la phase gazeuse,
 - (d) le nombre de moles d'éthanol à l'état liquide et à l'état gazeux.
3. Pour l'état C, déterminez :
 - (a) la pression partielle de l'éthanol, ainsi que le nombre de moles d'éthanol en phase gazeuse et en phase liquide,
 - (b) la pression partielle de l'air.
 - (c) La pression totale obtenue est-elle cohérente avec une position du piston en butée ?

Données :

Pression de vapeur saturante de l'éthanol en fonction de la température :

T(°C)	15	25	45	55	65	75	85	95
$p_{sat}(\text{EtOH})$ (atm)	0.039	0.071	0.207	0.337	0.534	0.824	1.240	1.826

Masse volumique de l'éthanol liquide : 0.790 g·cm⁻³

Masse molaire de l'éthanol : 46 g·mol⁻¹

IIIB SOLUTIONS

1. $V_A = \frac{n_{air}RT_A}{P_A}$

We assume air to be an ideal gas, and that the piston is not at the butee, so $P_A = P_{ext} = 1atm$

$$V_A = \frac{0.2 \cdot 8.314 \cdot 298}{101325} = 4.89 \cdot 10^{-3} m^3 = 4.89L$$

2 points

2. • Not all ethanol is evaporated, so its partial pressure is equal to the vapor pressure and the volume of the liquid is neglected; $P_E = P_{vap, 25^\circ C} = 0.071atm$ (2 points)

• $P_{tot} = 1atm$

$P_{air} = P_{tot} - P_E = 1 - 0.071 = 0.929atm$ (2 points)

• $P_{Air}V_{Air} = n_{Air}RT$; $V_B = V_{Air} = \frac{n_{Air}RT}{P_{air}} = \frac{0.2 \cdot 8.314 \cdot 298}{0.929 \cdot 101325} = 5.26L$ (2 points)

• $P_{Et}V_{Et} = n_{Et,g}RT$

$n_{et,g} = \frac{P_{Et}V_{Et}}{RT} = \frac{0.071 \cdot 101325 \cdot 5.26 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 298} = 0.015mol$

$n_{et,l} = n_{et,tot} - n_{et,g} = \frac{\rho_{et}V_i}{M_{et,i} - n_{et,g}}$
 $= \frac{0.79 \cdot 7}{46} - 0.015 = 0.105mol$ (2 points)

3. • Assume all ethanol is evaporated. This gives

$p_{et} = \frac{n_{et}RT_C}{V_C} = \frac{\rho_{et}V_iRT_C}{M_{et}V_{max}}$
 $= \frac{0.790 \cdot 7 \cdot 8.314 \cdot 358}{46 \cdot 8 \cdot 10^{-3}} = 44727Pa = 0.441atm$

Thus, $P_{et} < P_{vap, et; 85^\circ C} = 1.24atm$. So, all the ethanol is evaporated. $n_{et,g} = 0.12mol = n_{et,tot}$; $n_{et,l} = 0$ They can find the same result if they calculate the nb of mols that gives Psat at 85 C in the max volume (0.33 mol) which is more than the initial. So, no equilibrium, so only gas. (5 points)

• $p_{air} = \frac{n_{air}RT_C}{V_C} = \frac{0.2 \cdot 8.314 \cdot 358}{8 \cdot 10^{-3}} = 74414.52Pa = 0.734atm$; 4410 (2 points)

• $p_{tot} = p_{air} + p_{et} = 0.441 + 0.734 = 1.175atm > p_{ext}$
 the piston thus hits the butee. (3 points)

PROBLÈME IV CHALUMEAU (30/145 POINTS)

IVA PROBLEME

Un chalumeau est alimenté par du gaz de ville, que l'on assimilera à du méthane pur (CH_4), à $T = 298 \text{ K}$. Ce combustible est mélangé avec de l'air (composition molaire : 20% d' O_2 et 80% de N_2), également à $T = 298 \text{ K}$. On se propose de calculer la température maximale de flamme obtenue.

1. Ecrire la réaction de combustion de 1 mole de méthane en présence de dioxygène avec formation de vapeur d'eau. Calculer, pour 1 mole de méthane, $\Delta_R H_{298}^\ominus$, $\Delta_R S_{298}^\ominus$ et $\Delta_R G_{298}^\ominus$ pour cette réaction à 25°C et 1 bar.
2. Sous une pression de 1 bar, sous quelle condition de température cette réaction est-elle spontanée (on considèrera que les grandeurs $\Delta_R H^\ominus$ et $\Delta_R S^\ominus$ sont ici indépendantes de la température) ? Commenter la valeur trouvée.
3. La température maximale de flamme est définie comme suit : On suppose que la réaction de combustion se passe à T , température identique à celle des réactifs. Ensuite, en première approximation, la chaleur libérée est totalement absorbée par les produits et les autres substances inertes afin d'élever leur température de T à T_f , la température maximale de flamme. Trouver l'expression littéraire de cette dernière lors de la combustion de n mols de méthane sous 1 bar en présence d'air en quantité stoechiométrique.
4. Quelle est la valeur pour 1 mole de méthane ? Cette température dépend-elle de la quantité de méthane que l'on brûle ?

Données (Valeurs à 298 K et sous 1000 mbar; tous les gaz seront assimilés à des gaz parfaits avec $C_{p,m} - C_{V,m} = R$ et $C_p/C_V = \gamma = 7/5$):

Composé	CO_2	H_2O	O_2	N_2	CH_4
Etat	gaz	gaz	gaz	gaz	gaz
$\Delta_f H^\ominus \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	-393.5	-241.8	0	0	-74.80
$S^\ominus \text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\text{)}$	213.8	188.8	205.2	191.6	186.3

IVB SOLUTIONS

1. $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (1 point)

$$\Delta_R H = \Delta_f H_{\text{CO}_2\text{g}} + 2\Delta_f H_{\text{H}_2\text{Og}} - \Delta_f H_{\text{CH}_4\text{g}} - 2\Delta_f H_{\text{O}_2\text{g}} = -393,5 + 2(-241,8) - (-74,8) - 0 = -802,3 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (3 points)}$$

$$\Delta_R S = 2 \cdot 188,8 + 213,8 - 186,3 - 2 \cdot 205,2 = -5,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ (3 points)}$$

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T\Delta_R S = \Delta_R F = -800,7 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0 \text{ (2 points)}$$

2. P et T = ctes donc G est la fonction potentielle nécessaire. Spontané si $\Delta_R G = \Delta_R H - T\Delta_R S < 0$ (2 points) (AVEC $\Delta_R S < 0$) soit $T < \Delta_R H / \Delta_R S = 151377 \text{ K} ! ! !$ (2 points)
Donc toujours spontanée (sur terre...). (4 points)

3. P = cte donc $Q_F = \Delta_r H$

La combustion du méthane est adiabatique : $\Delta_R H + Q_F = 0$ (conservation d'énergie)
où Q_F est la quantité de chaleur nécessaire, à p constante, pour élever de T à T_F la température des produits finaux de la combustion de n mole de méthane dans l'air en quantité stoechiométrique (2n moles de O_2 pour 8n de N_2) :

$$\begin{aligned} Q_F &= \int (n_{\text{H}_2\text{Og}} C_{p_{\text{H}_2\text{Og}}} + n_{\text{CO}_2\text{g}} C_{p_{\text{CO}_2\text{g}}} + n_{\text{N}_2\text{g}} C_{p_{\text{N}_2\text{g}}}) dT \\ &= \int (2n C_{p_{\text{H}_2\text{Og}}} + n C_{p_{\text{CO}_2\text{g}}} + 8n C_{p_{\text{N}_2\text{g}}}) dT = \int 11n C_{\text{gaz}} dT = 11n C_{\text{gaz}} (T_F - T) \end{aligned}$$

$$n\Delta_R H + Q_F = 0 \text{ Donc } T_F = \frac{\Delta_R H + 11C_{\text{gaz}} \cdot T}{11C_{\text{gaz}}}$$

On accepte même si $11C_{\text{gaz}}$ est développé aux cp de chaque gaz et/ou T est substituée par 289 (10 points)

4. $T_F = 2806 \text{ K}$ avec Cp calculée par les deux equations de l'enoncé. Cette valeur ne dépend pas de la quantité initiale de méthane car $\Delta_r H$ et Q_F seraient multipliés par le même nombre n de moles de méthane ou comme on voit par la formule deduite (si quantités stoechiométriques d'air conservées). (3 points)

PROBLÈME V LES TRANSFORMATIONS D'UN GAZ PARFAIT (30/145 POINTS)

VA PROBLEME

Un gaz parfait monoatomique ($C_{V,m} = 1.48 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $C_{p,m} = 20.80 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) initialement dans l'état A pour lequel $p_A = 2.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $V_A = 20 \text{ L}$ et $T_A = 27^\circ\text{C}$, subit successivement les transformations suivantes:

- une transformation isochore réversible jusqu'à l'état B tel que $T_B = 177^\circ\text{C}$,
 - une détente isotherme réversible jusqu'à l'état C, jusqu'à $V_C = 2.5 V_B$,
 - une transformation adiabatique réversible jusqu'à l'état D pour lequel $T_D = 55^\circ\text{C}$, et
 - une transformation irréversible pour le ramener à l'état A. Durant cette transformation, le gaz est soumis à une pression extérieure égale à p_A .
1. Précisez ou calculez les variables d'état du système étudié pour chacun des états d'équilibre A à D (composez un tableau contenant p, T, et V pour chaque état du cycle).
 2. Calculez le travail W_i et la quantité de chaleur Q_i échangés, ainsi que la variation d'énergie interne ΔU_i par le gaz lors de chacune des transformations en utilisant les propriétés des gaz parfaits et les caractéristiques de chaque transformation. Comment vérifier vos résultats ?
 3. Calculez la variation d'entropie du gaz ΔS_i associée à chacune des quatre transformations en utilisant les propriétés des gaz parfaits et les caractéristiques de chaque transformation. Comment vérifier vos résultats ?

VB SOLUTIONS

Etat	P (Pa)	T (K)	V (L)	(10 points)
A	$2.5 \cdot 10^5$	300	20	
B	$P_A T_B / T_A = 2,5 \cdot 10^5 \cdot 450 / 300 = 3,75 \cdot 10^5$	390	20	
C	$P_B V_B / V_C = 3,75 \cdot 10^5 \cdot 1/2,5 = 1,5 \cdot 10^5$	390	$2.5 \cdot V_B = 50$	
D	$P_D = nRT_D / V_D = 0,68 \cdot 10^5$	328	$V_D = V_C (T_C / T_D)^{(1/\gamma-1)}$ $= 50(450/328)^{(1/0,67)} = 80,16$	

2. $W_1 = 0$ car $dV = 0$

$$Q_1 = \Delta U_1 = nC_V (T_B - T_A) = 2 \cdot 12,48 \cdot (450 - 300) = 3744J \text{ (2 points)}$$

$$W_2 = nRT_B \cdot \ln(V_B/V_C) = 2 \cdot 8,314 \cdot 450 \cdot \ln(1/2,5) = -6856J$$

$$Q_2 = -W_2 = 6856J \text{ car } \Delta U_2 = 0 \text{ (2 points)}$$

$$Q_3 = 0 \text{ donc } W_3 = \Delta U_3 = nC_V (T_D - T_C) = 2 \cdot 12,48 \cdot (328 - 450) = -3045J$$

$$(\text{ ou } W = (P_D V_D - P_C V_C) / (\gamma - 1) = -3058J) \text{ (2 points)}$$

$$W_4 = P_A (V_D - V_A) = 2,5 \cdot 10^5 (80,16 - 20) \cdot 10^{-3} = 15040J$$

$$\Delta U_4 = nC_V (T_A - T_D) = 2 \cdot 12,48 \cdot (300 - 328) = -699J$$

$$Q_4 = \Delta U_4 - W_4 = -699 - 15040 = -15739J \text{ (2 points)}$$

$$\Sigma \Delta U_i = 3744 + 0 - 3045 - 699 = 0, \text{ ce que l'on attend pour un cycle et donc } \Sigma (W_i + Q_i) = 0$$

(1 point; total 9 points for question 2)

3. $\Delta S_1 = nC_V \ln(T_B/T_A) = 2 \cdot 12,48 \cdot \ln(450/300) = 10,12J.K^{-1} \text{ (2 points)}$

$$\Delta S_2 = nR \ln(V_C/V_B) = 2 \cdot 8,314 \cdot \ln(2,5) = 15,24J.K^{-1} \text{ (2 points)}$$

$$\Delta S_3 = 0 \text{ car adiabatique réversible. (1 point)}$$

Pour ΔS_4 , il faut considérer deux transformations réversibles successives, par exemple une isobare puis une isochore :

$$\begin{aligned} \Delta S_4 &= n(C_P \ln(T_I/T_D) + C_V \ln(T_A/T_D)) = 2 \cdot (20,80 \cdot \ln(81,8/328) + 12,48 \cdot \ln(300/81,8)) \\ &= -25,34J.K^{-1} \end{aligned}$$

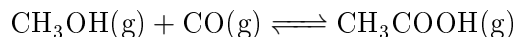
(5 points)

On vérifie que $\Sigma \Delta S_i = 0$ (1 point)

PROBLÈME VI CARBONYLATION DU MÉTHANOL (30/145 POINTS)

VIA PROBLEME

Le méthanol de formule chimique CH_3OH est le plus simple des alcools. Il sert comme matière première pour la synthèse d'autres produits, l'acide acétique notamment. Pour cet exercice, nous nous intéressons à la réaction de formation d'acide acétique en phase gazeuse. De manière industrielle il est obtenu par carbonylation du méthanol (procédé Monsanto) :



- Exprimez l'enthalpie libre standard ($\Delta_r G_T^\ominus$) de cette réaction (formation de $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{g})$) en fonction de T , en supposant que l'influence des capacités calorifiques est négligeable.
- Calculer la constante d'équilibre K_T^\ominus pour les températures 600 K et 700 K. L'évolution de la valeur de K_T^\ominus avec la température était-elle prévisible ? Justifiez.
- On part d'une mole de CH_3OH gazeux et d'une mole de CO gazeux dans un réacteur muni d'un piston mobile. Dans un premier temps, le volume du réacteur est maintenu constant.
 - Exprimer le nombre de mols d'acide acétique formé en fonction de la constante d'équilibre K_T^\ominus et la pression totale à l'équilibre $p_{\text{tot},eq}$.
 - Calculer le rendement en acide acétique à 600 K et à 700 K si $p_{\text{tot},eq} = 1$ bar. Quelles sont les pressions partielles de chaque composé dans le cas de 700 K ?
- Afin d'améliorer le rendement à 700 K, après que l'équilibre s'établisse, on envisage de modifier le volume du réacteur.
 - Faut-il augmenter ou diminuer ce dernier pour que le rendement soit meilleur ? Justifier sans calculs.
 - Quelle serait $p_{\text{tot},eq}$ si le rendement était égal à 0.9 à 700 K ?
 - L'ajout d'un gaz inerte dans le réacteur à volume constant et à 700 K aurait le même effet ?

Données:

Constituant	$\Delta_f H_{298}^\ominus$ (kJ·mol ⁻¹)	S_{298}^\ominus (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	M (g·mol ⁻¹)
CO(g)	-110.5	197.7	28
CH ₃ COOH(g)	-437.6	280.0	60
CH ₃ OH(g)	-201.5	239.8	32

VIB SOLUTIONS

- $\Delta_r H_T^\ominus = \Delta_r H_{298}^\ominus = -437.6 + 110.5 + 201.5 = -125.6 \text{ kJ} (< 0)$ (1 point)
 $\Delta_r S_T^\ominus = \Delta_r S_{298}^\ominus = 280.0 - 197.7 - 239.8 = -157.5 \text{ J.K}^{-1}$ (1 point)
 $\Delta_r G_T^\ominus = \Delta_r H_T^\ominus - T \cdot \Delta_r S_T^\ominus$
 $\Delta_r G_T^\ominus = -125600 + 157.5 \cdot T$ (1 point)

Il faut justifier que l'influence négligeable des capacités calorifiques donne l'invariance de $\Delta_r S_T^\ominus$ et $\Delta_r H_T^\ominus$. (2 points)

- $\ln K_T^\ominus = -\frac{\Delta_r G_T^\ominus}{RT}$ ou $K_T^\ominus = e^{-\frac{\Delta_r G_T^\ominus}{RT}}$ (1 point)
 $\ln K_{600}^\ominus = -\frac{-125600 + 157.5 \cdot 600}{8.314 \cdot 600} = 6.234 \Rightarrow K_{600}^\ominus = 510$ (1 point)
 $\ln K_{700}^\ominus = -\frac{-125600 + 157.5 \cdot 700}{8.314 \cdot 700} = 2.638 \Rightarrow K_{700}^\ominus = 14$ (1 point)

La réaction est exothermique dans le sens 1 donc endothermique dans le sens 2. Donc si on augmente T on favorise le sens 2 de la réaction : la constante d'équilibre diminue. (2 points)

- (a) Tableau d'avancement : (5 points)

	CH_3OH	CO	CH_3COOH	Total gaz
$t = 0$	1	1	0	2
équilibre	$1 - x$	$1 - x$	x	$2 - x$
si r ° totale	0	0	1	
pressions partielles	$\frac{1-x}{2-x}P$	$\frac{1-x}{2-x}P$	$\frac{x}{2-x}P$	P

$$K_T^\ominus = \frac{\frac{x}{2-x}P}{\frac{1-x}{2-x} \cdot \frac{1-x}{2-x}} \cdot \frac{P^0}{P^2} = \frac{x \cdot (2-x)}{(1-x)^2} \cdot \frac{P^0}{P} \quad (2 \text{ points})$$

$$\text{Soit : } x^2 \cdot (K_T^\ominus P + P^0) - 2x \cdot (K_T^\ominus P + P^0) + K_T^\ominus P = 0$$

$$\text{Soit : } x = 1 - \sqrt{\frac{P^0}{P \cdot K_T^\ominus + P^0}}$$

$$\text{ou avec } P^0 = 1 \text{ bar : } x = 1 - \frac{1}{\sqrt{P \cdot K_T^\ominus + 1}}$$

On demande la résolution d'un polynôme de degré 2 et on accepte la racine négative car $x < 1$ (par le tableau d'avancement) (2 points)

- (b) Le rendement est donc défini par $r = x/1 = x$

$$r_{600} = 0.956$$

$$r_{700} = 0.742 \quad (2 \text{ points})$$

$$\text{De plus : } P_{CH_3OH} = P_{CO} = \frac{1-0.742}{2-0.742} \cdot 1 = 0.205 \text{ bar}, \quad P_{CH_3COOH} = \frac{0.742}{2-0.742} \cdot 1 = 0.590 \text{ bar} \quad (2 \text{ points})$$

- (a) Pour améliorer le rendement et donc favoriser la réaction dans le sens 1, il faut diminuer le volume du réacteur qui entraîne une augmentation de la pression. En effet, si on augmente p, on favorise la réaction dans le sens qui serait suivi d'une

diminution de la pression, donc diminution du nombre de moles de gaz, donc le sens 1 (principe de Le Chatelier).(3 points)

- (b) $P = \frac{x \cdot (2-x)}{(1-x)^2} \cdot \frac{P^0}{K_T^0} = \frac{0.9 \cdot (2-0.9)}{(1-0.9)^2} \cdot \frac{P^0}{14} = 7.07 \text{ bar}$ ou en faisant directement l'application numérique avec la formule trouver au point 3(a).(1 point)
- (c) Un ajout de gaz inerte à volume constant ne permet pas d'augmenter le rendement, car dans ces conditions, il n'y a pas d'influence sur les pressions partielles des réactants. Donc, l'équilibre chimique n'est pas affecté. (3 points)