



Correcteur : Stéphane Cortot ; lycée Janson de Sailly, Paris ; steph.cortot@yahoo.fr

Remarques générales :

RAS pour la partie I, qui est un petit exercice classique.

Par contre, la partie J est hors programme (c'est au programme de certains BTS). Certes, l'énoncé guide l'étudiant, mais sans faire appel à aucune connaissance particulière en chimie. Certaines questions sont, de plus, peu claires pour qui ne connaît pas le sujet...

QUATRIÈME PARTIE
COMBUSTION DU MÉTHANE

I / Combustion totale et complète

I1. combustion = réaction d'oxydoréduction : le dioxygène est l'oxydant (comburant) et le méthane est le réducteur (combustible).

I2. Si on considère les gaz comme parfaits (quantité totale n_{tot}) et l'eau liquide comme pure, alors :

$$Q = \frac{P_{CO_2} (P^0)^2}{P_{CH_4} P_{O_2}^2} = \left(\frac{n_{CO_2} n_{tot}^2}{n_{CH_4} n_{O_2}^2} \right) \times \left(\frac{P^0}{P} \right)^2$$

...donc suite à une variation de pression :

$$\frac{dQ}{Q} = -2 \frac{dP}{P}$$

...donc si la pression augmente, $dP > 0 \Rightarrow dQ < 0$: évolution dans le sens direct (loi de le Châtelier, diminution de la quantité de matière de gaz)

I3. On reprend la relation :

$$Q = \left(\frac{n_{CO_2}}{n_{CH_4} n_{O_2}^2} \right) \times \left(\frac{P^0}{P} \right)^2 \times n_{tot}^2$$

... donc suite à un ajout de diazote $dn_{N_2} = dn_{tot}$ à $P = Cte$, on trouve :

$$\frac{dQ}{Q} = 2 \times \left(\frac{dn_{N_2}}{n_{tot}} \right)$$

... donc si on ajoute un constituant inactif gazeux à $P = Cte$, $dQ > 0$: évolution dans le sens indirect (augmentation de la quantité de matière de gaz)

I4. On applique la loi de Hess :

$$\Delta_r H_1^0 = \Delta_f H_{CO_2(g)}^0 + 2\Delta_f H_{H_2O(l)}^0 - \Delta_f H_{CH_4(g)}^0 - 2\Delta_f H_{O_2(g)}^0$$

$$\Delta_r H_1^0 = -890,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

I5. L'énoncé ne donne que l'état initial : il faudrait préciser que le pouvoir calorifique est la chaleur libérée lors de la combustion isotherme et isobare. On peut de plus préciser qu'il s'agit du pouvoir calorifique supérieur (PCS) car on obtient de l'eau liquide :

$$PCS = -\Delta H^0$$

ΔH^0 : variation d'enthalpie standard pour un système constitué initialement de $V = 1,00 \text{ m}^3$ de méthane sous $P^0 = 1,00 \text{ bar}$, à $T = 298 \text{ K}$, soit une quantité $n = \frac{P^0 V}{RT}$.

Pour la combustion complète, l'avancement de [1] est $\xi = n = \frac{P^0 V}{RT}$, donc :

$$PCS = -\Delta_r H_1^0 \times \frac{P^0 V}{RT}$$

$$PCS = 36,0 \text{ MJ}$$

Or $1 \text{ Wh} = (1 \text{ W}) \times (3600 \text{ s}) = 3600 \text{ J}$, donc :

$$PCS = 10,0 \text{ kWh}$$

16. Pour une quantité n de méthane, l'équation [1] montre qu'il faut $2n$ de O_2 , et d'après les proportions de l'air cela implique $4 \times (2n) = 8n$ de N_2 , soit une quantité d'air de $10n$.

À pression et température fixées, le volume des gaz (parfaits) est proportionnel à la quantité de matière, donc :

$$\text{pour la combustion complète de } 1 \text{ m}^3 \text{ de méthane, il faut } 10 \text{ m}^3 \text{ d'air.}$$

17. Le PCS calculé en I.5 est « l'énergie » libérée pour 1 m^3 de méthane, donc pour libérer $E = 1 \text{ tep} = 42 \cdot 10^9 \text{ J}$, il faut un volume V_0 de méthane, dans les mêmes conditions, tel que :

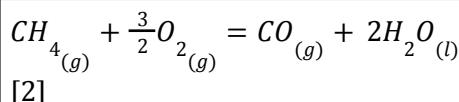
$$V_0 = \frac{E}{PCS}$$

On introduit la quantité n_0 de méthane par la loi des gaz parfaits, et la masse m_0 grâce à la masse molaire M :

$$V_0 = \frac{E}{PCS} = \frac{n_0 RT}{P^0} = \frac{m_0 RT}{MP^0}$$

$$m_0 = \frac{E \times M \times P^0}{PCS \times R \times T} = 754 \text{ kg}$$

18. Formulation de la question peu claire : il pourrait s'agir d'un défaut de méthane... Mais comme il s'agit d'une autre réaction que [1], on devine qu'on attend ici la réaction qui forme CO :



On applique à nouveau la loi de Hess pour calculer l'enthalpie standard :

$$\Delta_r H_2^0 = \Delta_f H_{CO(g)}^0 + 2\Delta_f H_{H_2O(l)}^0 - \Delta_f H_{CH_{4(g)}}^0 - \frac{3}{2}\Delta_f H_{O_{2(g)}}^0$$

$$\Delta_r H_2^0 = -607,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H_2^0$ est de 32% inférieur à $\Delta_r H_1^0$, donc si c'est cette réaction qui a lieu, le PCS est diminué d'autant. De plus, [2] libère CO hautement toxique.

J / Établissement du diagramme d'Ostwald

1. Étude des courbes d'isoconcentration en monoxyde de carbone

11. Il semble que l'énoncé entend par « fraction molaire partielle », la quantité de matière de chaque constituant par mole de méthane au départ... dans ce cas on trouve :

$$\Sigma = (1 - k) + k + \left[2(\lambda - 1) + \frac{k}{2} \right] + 8\lambda = 10\lambda - 1 + \frac{k}{2}$$

On retrouve la relation demandée avec :

$$\alpha = 10\lambda - 1$$

12. On suit les instructions de l'énoncé...

$$\begin{aligned} y &= \frac{1-k}{\Sigma} ; z = \frac{k}{\Sigma} ; \\ x &= \frac{2(\lambda+1)+\frac{k}{2}}{\Sigma} \end{aligned}$$

Si $k \neq 0$, on trouve :

$$\begin{aligned} y &= \frac{1-k}{k} z \text{ et} \\ y + z &= \frac{z}{k} \end{aligned}$$

13. On continue à suivre les instructions...

$$\lambda = \frac{1}{10} \left(\Sigma + 1 - \frac{1}{\Sigma} \right)$$

... puis on trouve x :

$$x = \frac{2(\lambda+1)+\frac{k}{2}}{\Sigma} = \frac{2\left(\frac{\Sigma+1}{10}-\frac{k}{20}-1\right)+\frac{k}{2}}{\Sigma}$$

$$x = \frac{1}{5} + \frac{2k-1}{5\Sigma}$$

On trouve alors pour y et z :

$$5x + 9y = 1 + \frac{2k}{\Sigma} - \frac{9}{\Sigma} + \frac{9}{\Sigma} - \frac{9k}{\Sigma} = 1 - \frac{7k}{\Sigma} = 1 - 7z$$

$$5x + 9y = 1 - 7z$$

14. D'après la relation précédente, les courbes (Z_z) ont pour équation :

$$(Z_z) : y = \frac{1-7z}{9} - \frac{5}{9}x$$

C'est donc un ensemble de droites parallèles de pente $-\frac{5}{9}$.

Si $z = 0$, on a la droite de Grebel $(Z_0) : y = \frac{1}{9} - \frac{5}{9}x$ coupant l'axe des abscisses en

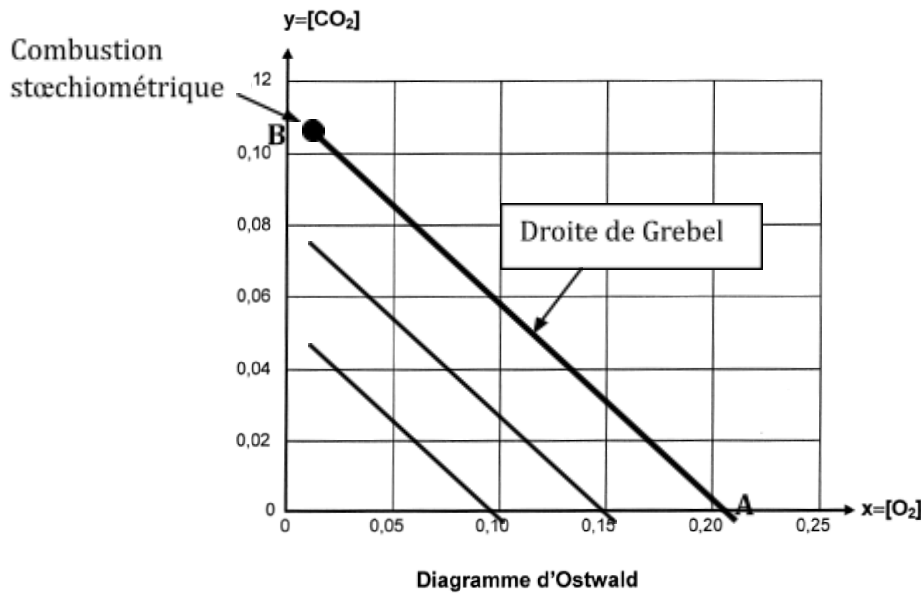
$x = \frac{1}{5} = 0,20$ (point A) et l'axe des ordonnées en $y = \frac{1}{9} = 0,111$ (point B). C'est l'ensemble des points de combustion complète (méthane intégralement converti en CO_2), qui diffèrent par l'excès d'air, et donc par la teneur x en O_2 restant après combustion.

Le point B représente la combustion stœchiométrique $x = 0$ quand $\lambda = 1$, excès d'air nul.

15. On trace deux autres droites obtenues cette fois en combustion incomplète (production de CO) :

$$(Z_{0,04}) : y = 0,080 - \frac{5}{9}x$$

$$(Z_{0,08}) : y = 0,049 - \frac{5}{9}x$$



16. La mesure de x permet de connaître la valeur optimale de y sur la droite de Grebel, c'est-à-dire celle à obtenir pour une combustion ne produisant pas de CO.

Si le y mesuré est inférieur à cette valeur, on peut en déduire la proportion de CO en déterminant sur quelle droite (Z_z) on se trouve.

2. Étude des courbes d'isofacteur d'air

17. D'après la relation fournie, les courbes (Λ_λ) ont pour équation :

$$(\Lambda_\lambda) : y = \left(\frac{4\lambda-3}{8\lambda+1} \right) - \left(\frac{20\lambda-1}{8\lambda+1} \right) x$$

Si $\lambda = 1$ (pas d'excès d'air), on trouve la droite (Λ_1) : $y = \frac{1}{9} - \frac{19}{9}x$, qui coupe l'axe des abscisses en $x = \frac{1}{19} = 0,053$ (point P) et l'axe des ordonnées au point stœchiométrique B.

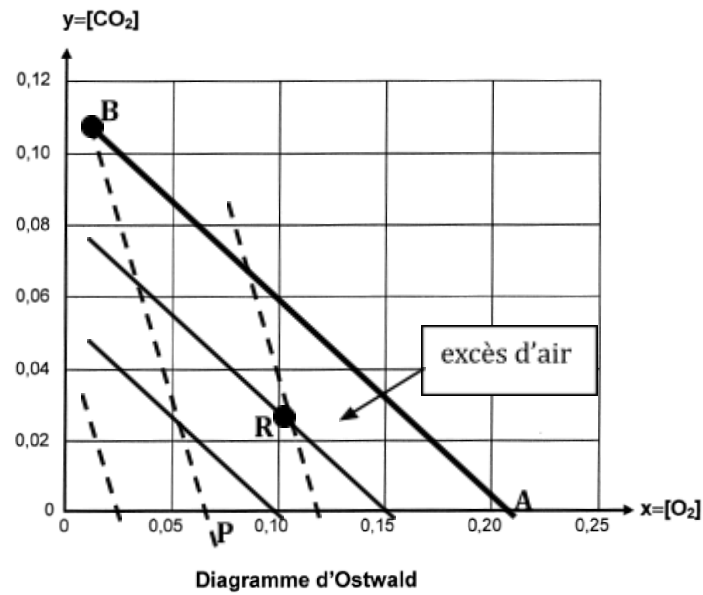
On montre aisément que toute droite (Λ_λ) est au-dessus de (Λ_1) si $\lambda > 1$ (excès d'air) : les droites (Λ_λ) sont donc dans la zone hachurée ci-dessous.

(démonstration : $\left(\frac{4\lambda-3}{8\lambda+1} \right) - \left(\frac{20\lambda-1}{8\lambda+1} \right) x - \left(\frac{1}{9} - \frac{19}{9}x \right) = \frac{28(\lambda-1)(1-x)}{9(8\lambda+1)} > 0$ pour tout $\lambda > 1$, car $x < 1$)

18. On trace également les droites :

$$(\Lambda_{0,8}) : y = 0,027 - 2,03 \cdot x$$

$$(\Lambda_{1,5}) : y = 0,231 - 2,23 \cdot x$$



19. Le point R expérimental est pratiquement à l'intersection des droites $(Z_{0,04})$ et $(\Lambda_{1,5})$.

On en déduit que la combustion a été réalisée avec $\lambda = 1,5$, soit un excès d'air de $e = 0,5$, soit 15 m^3 d'air apporté par m^3 de méthane au lieu des 10 m^3 théoriquement nécessaires. De plus, la chaudière en fonctionnement libère un gaz avec une teneur en CO de 4%.

Ce diagramme permet de visualiser les conditions d'une combustion, notamment la teneur en CO si on se situe sous la droite de Grebel et donc de détecter un problème de fonctionnement.