

Enthalpie de réaction

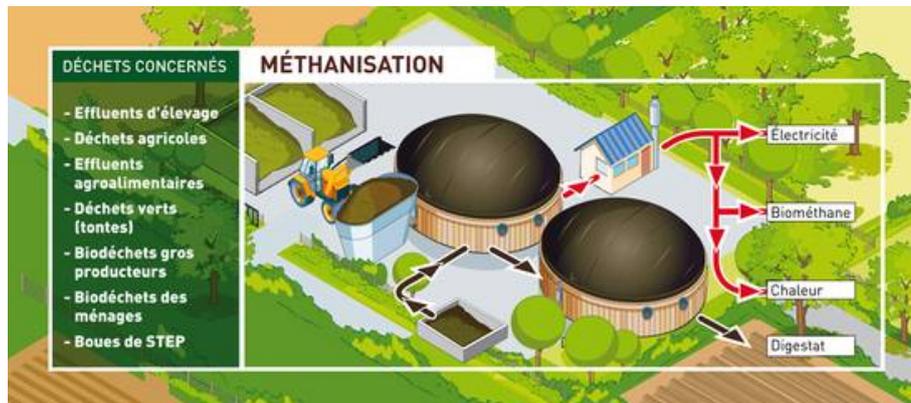
Biogaz produit par méthanisation

Document 1 :

La méthanisation est un procédé de plus en plus utilisé dans l'agriculture, mais également dans le traitement des biodéchets, celui des boues d'épuration urbaines et de certains effluents industriels. Il s'agit d'une technologie basée sur la dégradation par des micro-organismes de la matière organique en l'absence d'oxygène (milieu anaérobie), contrairement au compostage qui est une réaction aérobie. Cette dégradation génère :

- ▷ un produit humide, riche en matière organique partiellement stabilisée, appelé digestat, qui peut en général être utilisé en agriculture comme engrais ;
- ▷ du biogaz, mélange gazeux saturé en eau à la sortie du digesteur et composé d'environ 50 à 70 % de méthane, de 30 à 50 % de dioxyde de carbone et de quelques gaz traces. Ce gaz renouvelable peut être utilisé sous forme combustible pour la production d'électricité et de chaleur, ou injecté dans le réseau de gaz naturel après épuration.

Parmi les avantages de la méthanisation figurent la double valorisation de la matière organique et de l'énergie libérée, ce qui est spécifique à la méthanisation par rapport aux autres filières ; une diminution de la quantité de déchets organiques à traiter par d'autres filières ; et une diminution des émissions de gaz à effet de serre par substitution à l'usage d'énergies fossiles ou d'engrais chimiques.



Adapté ADEME Expertises, mai 2022 [1]

On s'intéresse à la combustion dans l'air du biogaz produit par méthanisation, que l'on modélise comme un mélange contenant 60 % de méthane et 40 % de dioxyde de carbone. Le dioxyde de carbone ne réagit pas.

1 - Écrire l'équation de la réaction de combustion du méthane issu du biogaz, et calculer l'enthalpie standard de réaction. Expliquer les cases vides dans la table de données.

2 - Pour une quantité de matière n_0 de biogaz brûlée dans l'air dans les proportions stœchiométriques, donner les différentes quantités de matières avant et après la combustion. Attention à la composition initiale du biogaz.

3 - Une usine de méthanisation de petite taille, par exemple associée à une exploitation agricole, produit annuellement $750\,000\text{ m}^3$ de biogaz à température et pression ambiante. Sachant que la consommation annuelle d'un logement chauffé au gaz est de l'ordre de 5 MWh par an et par habitant, combien d'habitants peut-elle chauffer ? Commenter.

4 - Pour des questions de dimensionnement des installations, il est nécessaire de connaître la température maximale pouvant être atteinte par le mélange gazeux en fin de combustion. Justifier qualitativement que cette température est atteinte pour une combustion adiabatique dans les proportions stœchiométriques, et la calculer. On rappelle que la combustion est réalisée dans l'air.

Données :

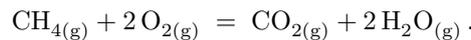
▷ Table thermodynamique à 300 K

Gaz	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	N ₂	O ₂
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	-74,9	-393,5	-241,8		
$C_{p,m}^\circ$ (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	35,3	37,1	75,3	29,1	29,4

- ▷ Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- ▷ $1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^3 \text{ kJ}$.

Éléments de correction

1 La réaction de combustion du méthane s'écrit



Comme $\text{O}_{2(\text{g})}$ et $\text{N}_{2(\text{g})}$ sont deux corps simples dans leur état standard de référence, leur enthalpie standard de formation est nulle. Avec la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = -393,5 + 2 \times (-241,8) - \times(-74,9) \quad \text{soit} \quad \boxed{\Delta_r H^\circ = -802,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}.$$

2 Construisons le tableau d'avancement de la réaction, réalisée dans les proportions stœchiométriques, donc avec une quantité nulle de chaque réactif dans l'état final.

	CH_4	+	2O_2	=	CO_2	+	$2 \text{H}_2\text{O}$
I	$0,6 n_0$		$n'_0 = 1,2 n_0$		$0,4 n_0$		0
F	$0,6 n_0 - \xi_F$		$n'_0 - 2\xi_F$		$0,4 n_0 + \xi_F$		$2\xi_F$
	$= 0$		$= 0$		$= n_0$		$= 1,2 n_0$

Outre les réactifs et produits, il faut également tenir compte du diazote de l'air, dont la quantité de matière à tout instant est quatre fois supérieure à la quantité de matière initiale de dioxygène :

$$n_{\text{N}_2} = 4 \times 1,2 n_0 = 4,8 n_0.$$

3 Calculons la quantité de matière n_0 de biogaz produite chaque année par l'usine. D'après l'équation d'état des gaz parfaits,

$$n_0 = \frac{P_0 V}{RT_0} = 3,0 \cdot 10^7 \text{ mol}.$$

Calculons maintenant le transfert thermique Q_{lib} libéré par la combustion isobare isotherme de ces n_0 moles de biogaz. En procédant à un bilan enthalpique appliqué au biogaz,

$$\Delta H = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{-Q_{\text{lib}}} = 0,6 n_0 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transf}}}{\Delta_r H^\circ}$$

et ainsi

$$Q_{\text{lib}} = -0,6 n_0 \Delta_r H^\circ = 1,4 \cdot 10^{13} \text{ J} = 4 \cdot 10^6 \text{ kWh}$$

Approximativement, cela correspond à la **consommation annuelle de 800 habitants**, ce qui correspond à la population d'un petit village, alors qu'il ne s'agit que d'une unité de petite taille : le potentiel de la méthanisation semble donc intéressant.

4 Les gaz issus de la combustion sont nécessairement plus chauds que l'air environnant, les transferts thermiques ne peuvent donc que les refroidir, et leur température est maximale si la combustion est adiabatique. De même, s'il reste un excès de dioxygène en fin de réaction, celui-ci absorbera une partie de la chaleur produite par la réaction, ce qui diminuera la température finale du mélange de gaz. Ainsi, la température finale est maximale pour une combustion adiabatique réalisée en proportions stœchiométriques. Un bilan enthalpique appliqué au mélange gazeux donne alors

$$\Delta H = 0 = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{adiab}}}{0,6 n_0 \Delta_r H^\circ} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transf}}}{C_{P,F}(T_F - T_I)}$$

avec la capacité thermique dans l'état final qui vaut

$$C_{P,F} = n_0 C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2) + 1,2 n_0 C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 4,8 n_0 C_{p,m}^\circ(\text{N}_2)$$

d'où on déduit

$$T_F = T_I - \frac{0,6 \Delta_r H^\circ}{C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2) + 1,2 C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 4,8 C_{p,m}^\circ(\text{N}_2)}$$

En partant de $T_I = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$, on trouve

$$\boxed{T_F = 2099 \text{ K} = 1826^\circ\text{C}.$$

Bibliographie

- [1] ADEME. *La méthanisation*. URL : <https://expertises.ademe.fr/economie-circulaire/dechets/passer-a-laction/valorisation-organique/methanisation>.