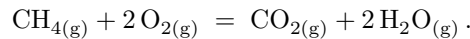




Thermochimie

I - Biogaz produit par méthanisation

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>I</i>	$0,6 n_0$		$n'_0 = 1,2 n_0$		$0,4 n_0$		0
<i>F</i>	$0,6 n_0 - \xi_F$ $= 0$		$n'_0 - 2\xi_F$ $= 0$		$0,4 n_0 + \xi_F$ $= n_0$		$2\xi_F$ $= 1,2 n_0$

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,

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

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

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

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

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

II - Calcination du carbonate de calcium

PT chimie 2019

5 L'activité d'un solide étant égale à 1,

$$Q_r = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^{\circ}}$$

avec p° la pression standard de référence.

6 D'après la question précédente, si l'équilibre est atteint alors $Q_r = K^{\circ}$, soit

$$P = p_{\text{CO}_2} = K^{\circ} p^{\circ} = 0,2 \text{ bar}.$$

La quantité de matière de CO_2 est donc

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{PV}{RT} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

La quantité de matière de CaO vaut

$$n_{\text{CaO}} = n_{\text{CO}_2} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

Enfin, il reste une quantité de matière de CaCO_3 égale à

$$n_{\text{CaCO}_3} = n - n_{\text{CO}_2} = 7,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

7 De même qu'à la question précédente, si l'équilibre est atteint alors

$$P = p_{\text{CO}_2} = K^{\circ} p^{\circ} = 0,2 \text{ bar}.$$

La quantité de matière de CO_2 serait donc

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{PV}{RT} = 0,22 \text{ mol}$$

... mais comme on n'introduit que 0,10 mol de CaCO_3 on ne peut pas former plus que 0,10 mol de CO_2 . Il y a donc rupture d'équilibre, la transformation est totale. Dans l'état final, les quantités de matière valent

$$n_{\text{CaCO}_3} = 0 \quad \text{et} \quad n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CaO}} = 0,10 \text{ mol}.$$

La pression dans le réacteur est alors

$$P = \frac{n_{\text{CO}_2} RT}{V} = 9,1 \cdot 10^3 \text{ Pa}.$$

8 Tant que le volume est faible, l'équilibre est atteint et la pression est constante. Au delà, la question 18 montre qu'elle décroît en $1/V$. L'allure est représentée figure 1.

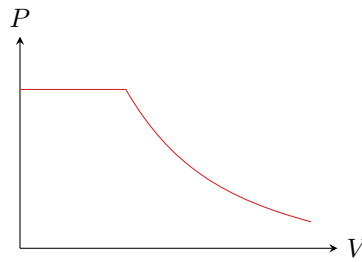


Figure 1 – Pression finale en fonction du volume du réacteur.

III - Suivi thermique d'une transformation chimique adiabatique

A - Mise en équation

En préambule, commençons par construire le tableau d'avancement de la réaction.

	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	+	H_2O	=	2	CH_3COOH
initial	n_A		$n_{\text{H}_2\text{O}}$			0
quelconque	$n_A - \xi$		$n_{\text{H}_2\text{O}} - \xi$			2ξ

9 En tenant compte du bilan de matière, et sans oublier la capacité thermique du réacteur,

$$C_{\text{tot}}(\xi) = C_{\text{réac}} + (n_A - \xi) C_m^\circ(A) + (n_{\text{H}_2\text{O}} - \xi) C_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2\xi C_m^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}).$$

10 Par définition de la vitesse de réaction,

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = k[A] \quad \text{soit} \quad \frac{d\xi}{dt} = k[A]V.$$

On reconnaît alors la quantité de matière du réactif A à l'instant t , relié à l'avancement de la réaction par

$$[A]V = n_A - \xi.$$

On aboutit ainsi au résultat voulu,

$$d\xi = k(T) (n_A - \xi) dt.$$

11 Procédons à un bilan d'enthalpie infinitésimal entre t et $t + dt$. Pendant cette durée, on suppose qu'ont lieu successivement un avancement infinitésimal $d\xi$ de la réaction isotherme à la température $T(t)$, puis un échauffement du milieu réactionnel de dT . Le réacteur étant supposé parfaitement calorifugé,

$$dH \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P transf}}}{=} 0 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transf}}}{=} d\xi \Delta_r H^\circ + C_{\text{tot}} \underbrace{(T(t+dt) - T(t))}_{=dT}$$

d'où on déduit

$$dT = -\frac{\Delta_r H^\circ}{C_{\text{tot}}} d\xi.$$

B - Résolution numérique

Voir ci-dessous. Les lignes de code présentes sur le fichier fourni ne sont pas reproduites ... mais elles sont évidemment indispensables !

```

1 def dxi(T, xi):
2     k = k0 * np.exp(-Ea/(R*T))
3     return k * (n_A - xi) * dt
4
5 def dT(T, xi):
6     Ctot = Créac + (n_A - xi)*c_A + (n_H2O - xi)*c_H2O + 2*xi*c_CH3COOH
7     return -DrzH/Ctot * dxi(T, xi)

```

```

9 | lst_t = [n*dt for n in range(Npts)]
10 | lst_T = [None for n in range(Npts)]
11 | lst_xi = [None for n in range(Npts)]

13 | lst_T[0] = T0
14 | lst_xi[0] = 0

16 | for n in range(Npts-1):
17 |     lst_T[n+1] = lst_T[n] + dT(lst_T[n], lst_xi[n])
18 |     lst_xi[n+1] = lst_xi[n] + dxi(lst_T[n], lst_xi[n])

20 | plt.figure()
21 | plt.plot(lst_t, lst_T, 'r')
22 | plt.xlabel('t⊥(min)')
23 | plt.ylabel('T⊥(K)')
```

C - Température maximale dans le réacteur

15 Par définition,

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ$$

avec $H_{m,i}^\circ$ l'enthalpie molaire standard du constituant i et ν_i son nombre stœchiométrique algébrique. En dérivant par rapport à la température,

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{dH_{m,i}^\circ}{dT} = \sum_i \nu_i C_{p,i}^\circ$$

ce qui donne bien, pour la réaction considérée,

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = 2C_m^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) - C_m^\circ(\text{A}) - C_m^\circ(\text{H}_2\text{O}).$$

Les capacités thermiques étant indépendantes de la température, l'intégration est immédiate et donne

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + [2C_m^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) - C_m^\circ(\text{A}) - C_m^\circ(\text{H}_2\text{O})](T - T_0).$$

16 Il suffit simplement de modifier légèrement la fonction dT :

```

1 | def dT(T, xi):
2 |     DrzH_T = DrzH + (2*c_CH3COOH - c_A - c_H2O)*(T-T0)
3 |     Ctot = Créac + (n_A - xi)*c_A + (n_H2O - xi)*c_H2O + 2*xi*c_CH3COOH
4 |     return -DrzH_T/Ctot * dxi(T, xi)
```

17 On constate que les deux simulations avec/sans l'approximation d'Ellingham donnent une température finale identique à 0,5 K près, soit une différence 0,2% : dans notre cas, l'approximation d'Ellingham est très pertinente.