



BLAISE PASCAL  
PT 2022-2023





DM 6 – à rendre lundi 7 novembre

# Thermochimie

Travailler avec vos cours et TD ouverts est **chaudement recommandé** : un DM est un entraînement, pas une évaluation. En cas de besoin, **n'hésitez pas à me poser des questions**, à la fin d'un cours ou sur le serveur de la classe.



Flasher ce code pour accéder au corrigé

Ceinture		Travail à réaliser
	Ceinture blanche	exercice I uniquement
	Ceinture jaune	exercices I et II
	Ceinture rouge	exercices II et III.A-B obligatoires, exercice I facultatif mais recommandé
	Ceinture noire	exercices II et III obligatoires, exercice I facultatif mais recommandé

## I - 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 combustive 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.



ADEME Expertises, mai 2022

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 est un gaz inerte.

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

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

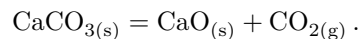
▷ 1 kWh =  $3,6 \cdot 10^3$  kJ.

## II - Calcination du carbonate de calcium

*PT chimie 2019*

*Cet exercice est typique de ce qui peut être demandé à l'épreuve de chimie. La valeur de la constante d'équilibre étant donné, il ne fait appel qu'à des notions que vous avez vues en PTSI.*

Le constituant en calcium le plus abondant de la croûte terrestre est le carbonate de calcium CaCO<sub>3(s)</sub>, à partir duquel on peut obtenir l'oxyde de calcium (ou chaux vive) CaO<sub>(s)</sub> et l'hydroxyde de calcium (ou chaux éteinte) Ca(OH)<sub>2(s)</sub>. La chaux vive est obtenue par calcination du carbonate de calcium à 1100 K selon la réaction



La constante d'équilibre de la réaction à cette température vaut  $K^\circ = 0,20$ .

Donnée :  $RT \simeq 9,1 \cdot 10^3\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $1/RT \simeq 1,1 \cdot 10^{-4}\text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ .

**5** - Donner l'expression du quotient réactionnel  $Q_r$ .

**6** - Dans un récipient indéformable de volume 10,0 L, vidé au préalable de son air et maintenu à température constante, on introduit  $n = 0,10$  mol de carbonate de calcium. Quelle est la composition du système à l'état final ? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur ?

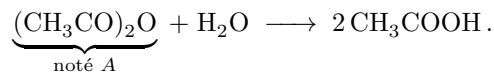
**7** - On réitère l'expérience dans un volume  $V = 100$  L. Quelle est la composition du système à l'état final ? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur ?

**8** - Représenter la courbe donnant la variation de pression  $P$  dans le réacteur en fonction de son volume.

### III - Suivi thermique d'une transformation chimique adiabatique

L'optimisation des procédés et la prévention des risques en chimie industrielle exige une parfaite connaissance cinétique et thermodynamique des réactions mises en jeu, ce qui passe par une modélisation précise des procédés. Construire des modèles cinétiques de réactions chimiques nécessite de comparer leurs prédictions à des relevés expérimentaux des concentrations au cours du temps. Les méthodes de mesure directes (conductimétrie, spectrophotométrie, etc.) sont adaptées aux réactions relativement lentes, mais se révèlent insuffisantes pour les transformations les plus rapides. Dans ce cas, les bonnes performances des thermomètres modernes (sensibilité et temps de réponse) permettent de remplacer le suivi des concentrations par un suivi de la température du milieu réactionnel au cours du temps, que l'on compare aux prédictions du modèle. Cette méthode est désormais courante dans les laboratoires industriels ou de recherche.

Cet exercice a pour objectif d'en illustrer le principe sur une réaction modèle (pas particulièrement rapide, mais largement discutée dans la littérature), celle de l'hydrolyse de l'anhydride acétique, décrite par l'équation bilan



L'enthalpie standard de la réaction vaut  $\Delta_r H^\circ = -56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 298 K. La transformation est réalisée dans les conditions suivantes :

- ▷ le réacteur est considéré parfaitement calorifugé, de capacité thermique  $C_{\text{réac}} = 250 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  supposée constante ;
- ▷ les quantités de matière initiales sont  $n_A = 1 \text{ mol}$  d'anhydride acétique et  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mol}$  d'eau ;
- ▷ la température initiale est  $T_0 = 310 \text{ K}$  ;
- ▷ la transformation est isochore, le volume du système valant  $V = 275 \text{ mL}$ .

En présence d'un large excès d'eau, la cinétique de la réaction obéit à une loi de vitesse du premier ordre par rapport à l'anhydride acétique  $A$ , de la forme

$$v = k[A],$$

où la constante cinétique apparente  $k$  vérifie la loi d'Arrhénius

$$k(T) = k_0 e^{-E_a/RT} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} k_0 = 1,68 \cdot 10^7 \text{ min}^{-1} \\ E_a = 50,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

L'objectif est de prévoir numériquement l'évolution de l'avancement  $\xi(t)$  de la température  $T(t)$  du milieu réactionnel au cours de la réaction.

*Données* : capacités thermiques molaires standard  $C_m^\circ$ , supposées indépendantes de la température, en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} = A$	$\text{CH}_3\text{COOH}$
75,4	189,7	119,3

#### A - Mise en équation

**9** - Exprimer la capacité thermique totale  $C_{\text{tot}}(\xi)$  du réacteur et de son contenu en fonction de l'avancement  $\xi$  de la transformation.

**10** - Montrer qu'au cours d'une durée  $dt$  l'avancement de la réaction augmente de

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

**11** - En expliquant soigneusement le raisonnement, montrer que pendant la même durée  $dt$  la température du milieu varie de

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

## B - Résolution numérique

Vous trouverez sur mon site un début de code à compléter, contenant toutes les valeurs numériques utiles.

Votre code sera de préférence imprimé et joint à la copie pour que je l'annote,  
mais pourra éventuellement être recopié à la main en cas d'impossibilité.  
Dans tous les cas, il doit **en plus** m'être envoyé par mail pour que je puisse l'exécuter.

Nous allons maintenant calculer la température du milieu réactionnel au cours du temps en utilisant la méthode d'Euler. Notez que je choisis une présentation du schéma d'Euler un peu différente de celle que j'ai utilisée jusqu'à présent, dans laquelle il n'est pas directement question de relations de récurrence.

**12** - Écrire deux fonctions `dx` et `dT`, prenant les arguments qui vous sembleront pertinents, et qui renvoient respectivement les valeurs numériques de  $d\xi$  et  $dT$  exprimées dans la partie précédente.

**13** - En utilisant les fonctions précédentes, écrire le code permettant de générer au choix trois listes ou trois tableaux `numpy`, `lst_t`, `lst_xi` et `lst_T` contenant respectivement les valeurs de  $t$ , de  $\xi(t)$  et de  $T(t)$  au cours de la transformation.

**14** - Écrire le code permettant de représenter la température du milieu au cours du temps. **La figure doit s'afficher lorsque j'exécute votre programme.** Vous n'oublierez pas de la soigner un minimum, en particulier de mettre une légende sur les axes.

## C - Au delà de l'approximation d'Ellingham

Lorsque la température du milieu réactionnel varie fortement, il est parfois nécessaire d'aller au delà des hypothèses simplificatrices usuelles, et de tenir compte des dépendances en température des capacités thermiques et de l'enthalpie standard de réaction. En guise d'illustration, on cherche dans cette partie à affiner le résultat de la simulation en allant au delà de l'approximation d'Ellingham, tout en conservant l'hypothèse de capacités thermiques indépendantes de la température.

**15** - Rappeler le lien entre l'enthalpie standard de réaction et les enthalpies molaires standard des constituants intervenant dans la réaction. En déduire que, pour la réaction étudiée,

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

**16** - Exprimer alors  $\Delta_r H^\circ(T)$  en fonction de  $\Delta_r H^\circ(T_0)$ , de  $T$ ,  $T_0$  et des capacités thermiques molaires standard.

**17** - Modifier le code précédent pour tenir compte de cette amélioration du modèle. Comparer la température maximale  $T_{\max}$  obtenue dans l'approximation d'Ellingham et celle  $T'_{\max}$  obtenue hors de cette approximation. Commenter.