

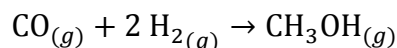


Problème de thermochimie

Préparation industrielle du méthanol

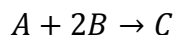
(SUJET/CORRIGE)

Le méthanol est préparé industriellement, en présence d'un catalyseur, par la réaction (1) :



On admettra que tous les gaz suivent la loi des gaz parfaits.

On désignera $\text{CO}_{(g)}$ par A , $\text{H}_{2(g)}$ par B , $\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$ par C , la réaction (1) étant symbolisée par :



Ainsi les nombres de moles des trois constituants sont n_A pour CO , n_B pour H_2 et n_C pour CH_3OH .

Si a est le nombre de moles initiales de CO , b celui de H_2 , c celui de CH_3OH , l'avancement de la réaction ξ est :

$$\xi = -\left(\frac{n_A - a}{1}\right) = -\left(\frac{n_B - b}{2}\right) = \left(\frac{n_C - c}{1}\right) \text{ mol}$$

A l'équilibre, ξ prend la valeur ξ_e mol. On utilisera $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Partie 1

Lors d'une expérience à $309 \text{ }^\circ\text{C}$, à la pression constante de $172,2 \text{ bar}$, la composition du mélange à l'équilibre est en moles pour cent :

Hydrogène	60,9
Oxyde carbone	13,5
Méthanol	21,3
Gaz inertes	4,3

QUESTION 1.1 Calculer la constante d'équilibre K_p , relative aux pressions partielles à l'équilibre, à 309 °C.

La constante s'obtient, pour la température considérée, à partir des pressions partielles à l'équilibre : $P_A = 23,25$ bar , $P_B = 104,87$ bar , $P_C = 36,68$ bar (pression totale $P = 172,2$ bar).

$$K(582 \text{ K}) = \frac{\frac{P_C}{P_0}}{\left(\frac{P_A}{P_0}\right) \left(\frac{P_B}{P_0}\right)^2}$$

Application numérique : $K(582 \text{ K}) = 1,434 \times 10^{-4}$

QUESTION 1.2 L'état standard correspond à la pression de 1 bar (100 000 Pa). Quelle serait la valeur de K'_p si on choisissait pour pression de l'état standard 1 atm (101 325 Pa) ?

En choisissant pour pression de référence P'_0 , la nouvelle constante d'équilibre serait :

$$K'(582 \text{ K}) = K(582 \text{ K}) \times \left(\frac{P'_0}{P_0}\right)^2 = 1,4723 \times 10^{-4}$$

QUESTION 1.3 Le mélange à l'équilibre précédent a été obtenu à partir des nombres de moles initiales suivants : $a = 1$, $c = 0$, b non précisé. Calculer l'avancement de la réaction à l'équilibre ξ_e et le nombre de moles d de gaz inertes.

On peut donner un tableau d'avancement récapitulatif (ici la variable est à l'évidence imposée : ξ).

	CO (A)	H ₂ (B)	CH ₂ OH (C)	Gaz inertes	N_g
$t = 0$	$a = 1$	b	0	d	$b + 1 + d$
t	$1 - \xi$	$b - 2\xi$	ξ	d	$b + 1 + d - 2\xi$

On connaît les fractions molaires à l'équilibre (pourcentage en composition molaire connue). Puisque

$$N_g = \frac{n_A}{x_A} = \frac{n_B}{x_B} = \frac{n_C}{x_C}$$

on en tire

$$\xi_e = \frac{x_C}{x_A + x_C} = 0,612 \text{ mol}$$

Le nombre de moles de gaz inertes d vaut alors $d = 0,124$ mol.

QUESTION 1. 4 Les réponses devront être justifiées à partir d'une des expressions de la loi d'action des masses.

- a) Quelle est, sur le déplacement d'équilibre, l'influence de la pression totale P à température constante ?

Dans ce genre de questions, on peut toujours se demander s'il suffit d'énoncer la loi de modération (quand elle existe) ou fournir une explication plus quantitative.

Ici, le texte est clair puisque l'on demande de justifier par un calcul. On peut reprendre la démonstration du cours, soit :

$$\Delta_r G(T, P + \delta P, \xi_e) = 0 + \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial P} \right)_{T, \xi_e} \delta P$$

avec $\frac{\partial \Delta_r G}{\partial P} = \Delta_r V = \sum_{k, \text{gaz}} \nu_k \frac{RT}{P} = -2 \frac{RT}{P}$, ce qui conduit à

$$d\xi \Delta_r G(T, P + \delta P, \xi_e) = -2 \frac{RT}{P} \delta P d\xi = -T \delta S_c < 0$$

Mais il demeure une alternative d'ailleurs réclamée :

$$\Delta_r G(T, P + \delta P, \xi_e) = \Delta_r G^0(T) + RT \ln \left[\frac{x_{C,e}}{x_{A,e} x_{B,e}^2} \left(\frac{P_0}{P} \right)^2 \right]$$

ce qui conduit après une simple dérivée à

$$\Delta_r G(T, P + \delta P, \xi_e) = -2 \frac{RT}{P} \delta P$$

En conséquence, une augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens de formation de C . Dans les deux cas, on retrouve la loi de LE CHATELIER (que l'on pouvait néanmoins citer). On notera que l'on peut dire aussi que l'enthalpie libre diminue quand P augmente mais, pour utiliser le second principe, encore faut-il dire que l'on diminue l'enthalpie libre à partir d'une valeur nulle si l'on veut pouvoir conclure.

- b) Quelle est, sur le déplacement d'équilibre, l'influence de la pression des gaz inertes à température et pression constantes ?

De la même façon, on part de

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{\Pi}{K} \right)$$

On fixe T, P et la condition des espèces A, B, C , on passe de N_g à $N_g + \delta N_g = N_g + \delta N_{inertes}$. Puisque

$$\Delta_r G(T, P, \xi_e, N_g) = RT \ln \left[\frac{n_{C,e}}{n_{A,e} n_{B,e}^2} \left(\frac{P_0}{KP} N_g \right)^2 \right]$$

on obtient, sans refaire toute l'analyse conduisant à l'enthalpie libre dans l'état intermédiaire (cf. cours) :

$$\begin{aligned} d\xi \Delta_r G(T, P, \xi_e, N_g + \delta N_g) &= \frac{\partial \Delta_r G}{\partial N_g} \delta N_g d\xi = 2RT \frac{\partial \ln N_g}{\partial N_g} \delta N_g = 2 \frac{RT}{N_g} \delta N_g d\xi \\ &= -T \delta S_{cre} < 0 \end{aligned}$$

Une augmentation du nombre de moles de gaz inertes implique donc $d\xi < 0$, c'est-à-dire un déplacement vers la décomposition de C .

Partie 2

En répétant la manipulation précédente à diverses températures, on peut établir la relation

$$\ln K_p = f(T)$$

On peut aussi obtenir cette relation à l'aide de données calorimétriques. On trouve dans les tables de grandeurs standard les enthalpies de formation ΔH_f^0 , les entropies absolues S^0 à 298 K, les capacités calorifiques à pression constant C_p^0 . Pour les trois constituants du mélange réactionnel, les valeurs suivantes ont été relevées :

	$\text{CO}_{(g)}$	$2 \text{H}_{2(g)}$	$\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$
ΔH_f^0 en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-110,5	0	-201,2
S^0 en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	197,9	130,7	238,0
C_p^0 en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	28,6	27,8	$8,4 + 0,125 T$

Seule la capacité calorifique de $\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$ est supposée varier de façon appréciable avec la température.

QUESTION 2. 1

- a) Etablir numériquement la relation de variation de l'enthalpie standard de la réaction (1), $\Delta_r H^0$, en fonction de la température.

On utilise l'une des relations de KIRCHHOFF, soit

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0 = \alpha + \beta \times T$$

avec $\alpha = -75,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\beta = 0,125 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Avec $\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = \Delta H_f^0(C) - \Delta H_f^0(A) - 2\Delta H_f^0(B) = -90\,700 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 dT \approx -73\,700 - 75,8 \times T + 0,0625 \times T^2$$

- b) Quelle est l'influence de la température sur le déplacement de l'équilibre ? L'intervalle de température considéré est 298 – 800 K. Pourquoi a-t-on choisi des températures de l'ordre de 500 à 700 K pour réaliser la synthèse du méthanol ?

D'après la loi de VANT'HOFF, une augmentation de la température favorise la réaction endothermique. Sur l'intervalle de température imposé, on a $\Delta_r H^0 < 0$, le déplacement défavoriserait donc la synthèse du méthanol. En conclusion, le choix de cet intervalle doit être imposé par la cinétique.

QUESTION 2. 2 Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (1), $\Delta_r G^0$ et la constante K_p à 298 K.

$$\Delta_r G^0(298 \text{ K}) = \Delta_r H^0(298 \text{ K}) - 298\Delta_r S^0(298 \text{ K}) = -24\,750 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Puis :

$$K(298 \text{ K}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(298 \text{ K})}{298R}\right) = 2,19 \cdot 10^4$$

QUESTION 2. 3 Etablir la relation numérique de variation de $\ln K_p$ en fonction de la température.

$$\frac{\ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}$$

Après intégration :

$$\ln K = 30,0 + \frac{886}{T} - 9,121 \times \ln T + 7,521 \cdot 10^{-3} \times T$$

QUESTION 2. 4 L'entropie absolue standard de $\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$ est une donnée du tableau précédent que l'on doit calculer. A 298 K, le méthanol gaz n'existe pas à l'état pur sous une pression de 1 bar. En effet, à cette température, le méthanol liquide est en équilibre avec le méthanol gaz sous une pression de 16 510 Pa. L'enthalpie standard de vaporisation du méthanol à 298 K est égale à $37,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

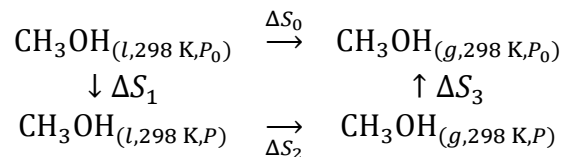
- a) Expliquer comment, à l'aide du troisième principe de la thermodynamique, on peut calculer l'entropie absolue standard du méthanol liquide à 298 K. On précisera les grandeurs thermodynamiques nécessaires pour ce calcul.

C'est le troisième principe de la thermodynamique (principe de NERNST) qui permet de définir les entropies de manière absolue (cf. cours). Les données nécessaires sont fournies à la question suivante.

- b) Par quelles étapes réversibles peut-on passer du méthanol liquide à 298 K, 1 bar, au méthanol gaz aux mêmes température et pression ? En déduire l'entropie standard du méthanol liquide à 298 K connaissant l'entropie absolue standard du méthanol gaz à 298 K ($238,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). On admet que la pression est sans influence sur les propriétés du méthanol liquide.

On a un équilibre liquide-vapeur : $C_{(l)} = C_{(g)}$ à 298 K et sous une pression de $P = 16\,510 \text{ Pa}$ (pression de vapeur saturante). Envisageons une suite de transformations et utilisons le caractère de fonction d'état de l'entropie :

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \Delta S_0$$



- ❖ $\Delta S_1 \approx 0$ puisque l'entropie d'un liquide ne dépend quasiment pas du changement de pression imposé.
- ❖ $\Delta S_2 = \frac{\Delta H_v}{T_v} = 125,17 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ où $T_v = 298 \text{ K}$, température de vaporisation pour la pression P .
- ❖ $\Delta S_3 = - \int_P^{P_0} R d \ln P = -14,97 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (il faut donc connaître ou retrouver rapidement l'entropie d'un gaz parfait).
- ❖ $\Delta S_0 = \Delta_r S^0 = S^0(C, g) - S^0(C, l) = 238,0 - S^0(C, l) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- ❖ S étant une fonction d'état, on en tire $S^0(C, l) = 127,80 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 298 K.

Partie 3

On considère le mélange initial de composition $a = 1 \text{ mol}$, $b = 2 \text{ mol}$, $c = 0$.

Soient G_0 l'enthalpie libre de ce mélange ($\xi = 0$) et G_ξ l'enthalpie libre du mélange correspondant à un avancement ξ de la réaction isotherme et isobare. On rappelle que

l'enthalpie libre d'un mélange est $G = \sum_i n_i \mu_i$, n_i est le nombre de moles, μ_i le potentiel chimique de l'espèce i ($i = A, B$ ou C). L'enthalpie libre de réaction, égale au signe près à l'affinité chimique, sera désignée par $\Delta_r G$. On pose $\Delta G = G_\xi - G_0$.

QUESTION 3.1 Ecrire la relation de définition de $\Delta_r G$ à partir de G_ξ ou de ΔG .

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

QUESTION 3.2 Soient p_{0i} et p_i les pressions partielles correspondant à $\xi = 0$ et à ξ quelconque.

- a) Exprimer les pressions partielles des trois constituants en fonction de ξ et de la pression totale P .

$A + 2B \rightarrow C$, après avoir établi un tableau d'avancement, on obtient :

$$P_A = \frac{1 - \xi}{3 - 2\xi} P ; P_B = \frac{2(1 - \xi)}{3 - 2\xi} P ; P_C = \frac{\xi}{3 - 2\xi} P$$

- b) Démontrer la relation :

$$\Delta G = \xi \cdot \Delta_r G + 3RT \ln \frac{P_A}{P_{0A}}$$

La relation à démontrer utilise une relation peu souvent employée, soit $G = \sum_i n_i \mu_i$ ainsi que les expressions des potentiels chimiques :

$$G(0) = \mu_A^0 + RT \ln \left(\frac{P_{A0}}{P_0}\right) + 2\mu_B^0 + 2RT \ln \left(\frac{P_{B0}}{P_0}\right)$$

$$G(\xi) = \xi \left[\mu_C^0 + RT \ln \left(\frac{P_C}{P_0}\right) \right] + (1 - \xi) \left[\mu_A^0 + 2\mu_B^0 + RT \ln \left(\frac{P_A}{P_0}\right) + 2RT \ln \left(\frac{P_B}{P_0}\right) \right]$$

ce qui conduit à

$$\Delta G = G(\xi) - G(0) = \xi \Delta_r G + RT \ln \left(\frac{P_A}{P_{A0}}\right) + 2RT \ln \left(\frac{P_B}{P_{B0}}\right)$$

mais comme, pour tout ξ , $P_B = 2P_A$, compte-tenu de la composition initiale, on a $\frac{P_B}{P_{B0}} = \frac{P_A}{P_{A0}}$ et finalement :

$$\Delta G = \xi \cdot \Delta_r G + 3RT \ln \left(\frac{P_A}{P_{0A}} \right)$$

QUESTION 3.3 La température est fixée à 523 K et on désire un avancement de la réaction à l'équilibre $\xi_e = 0,80$ ($K_p(523 \text{ K}) = 2,0 \cdot 10^{-3}$).

a) A quelle pression totale P faudra-t-il travailler ?

$$\text{A } T = 523 \text{ K, } \xi_z = 0,80 \text{ mol d'où } P_A = \frac{0,2P}{1,4}; P_B = 2P_A; P_C = \frac{0,8P}{1,4}.$$

$$\text{On obtient } P = 156,525 \text{ bar à partir de la relation } K(523 \text{ K}) = 2,10^{-3} \frac{P_C}{4P_A^3} = \frac{49}{P^2}.$$

b) Quelle est la valeur de $\Delta G = G(\xi=0,8) - G_0$?

$$\Delta G = G(\xi = 0,8) - G(\xi = 0) = 3RT \ln \left(\frac{P_A}{P_{A0}} \right), \text{ avec la valeur de } P \text{ obtenue, on}$$

obtient $P_A = 22,361 \text{ bar}$. Par ailleurs pour $\xi = 0$, $x_{A0} = x_{B0} = \frac{1}{3}$ d'où $P_{A0} = \frac{P}{3} = 52,175 \text{ bar}$ et $P_{B0} = 2 \frac{P}{3} = 104,35 \text{ bar}$. Finalement, $\Delta G = -11,047 \text{ kJ}$.

Partie 4

A l'échelle industrielle, il est difficile, malgré un refroidissement du catalyseur, de maintenir la température constante dans le milieu réactionnel. Si aucune précaution n'était prise, la réaction (1) serait plus proche des conditions adiabatiques que des conditions isothermes.

Dans cette partie du problème, on suppose que la chaleur dégagée par la réaction à température constante sert uniquement à élever la température des gaz formés (CH_3OH) ou présents (CO et H_2 n'ayant pas réagi à l'équilibre).

Le mélange initial de même composition que dans la PARTIE 3 est à la température de 523 K et à la pression de 156,5 bar, pression maintenue constante lors de l'échauffement adiabatique des gaz.

QUESTION 4.1 Exprimer ΔH_1 , chaleur dégagée par la réaction à 523 K, en fonction de ξ_e .

On retrouve un exercice typique, $Q_1 = \Delta H_1$ (transformation isobare dans le cas présent) avec

$$\Delta H_1 = \int_0^{\xi'_e} \Delta_r H^0(523 \text{ K}) dT$$

puisque pour un mélange idéal de gaz parfaits $\Delta_r H = \Delta_r H^0$. Finalement,

$$Q_1 = \Delta_r H^0(523 \text{ K}) \xi'_e$$

QUESTION 4. 2 Exprimer ΔH_2 , chaleur absorbée par le mélange gazeux, en fonction de ξ_e et T (température finale de la réaction).

Il faut exprimer que la quantité de chaleur utile à l'échauffement du milieu réactionnel de capacité calorifique totale C est : $Q_2 = \Delta H_2 = \int_{523}^T C dT$ avec

$$C = (1 - \xi'_e)C_{pA} + 2(1 - \xi'_e)C_{pB} + \xi'_e C_{pC}$$

puisque les $C_p = C_p^0$, on trouve :

$$\Delta H_2 = \int_{523}^T [(1 - \xi'_e)C_{pA}^0 + 2(1 - \xi'_e)C_{pB}^0 + \xi'_e C_{pC}^0] dT$$

QUESTION 4. 3 En déduire une relation $\xi_e = f(T)$. Quelle autre relation existe-t-il entre ξ_e et T ? On explicitera numériquement cette deuxième relation. (A titre indicatif : la résolution du système d'équations par approximations successives donne $\xi_e = 0,13$. $T = 671$ K. La comparaison de cette valeur de ξ_e avec celle de ξ_e isotherme montre que le refroidissement du catalyseur est indispensable pour avoir un taux de conversion de CO convenable).

La condition d'adiabaticité peut se résumer (on peut toujours faire un petit diagramme pour s'en convaincre) sous la forme $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$, ce qui donne une relation du type $\xi'_e = f(T)$. Par ailleurs, $\xi'_e \neq \xi_e$ car ξ'_e correspond à la nouvelle température T donc à une nouvelle constante d'équilibre $K(T)$. La valeur de $K(T)$ est obtenue à partir de la **QUESTION 2. 3** et on la relie à ξ'_e via l'équation

$$K(T) = \frac{\xi'_e(3 - 2\xi'_e) P_0^2}{4(1 - \xi'_e) P^2}$$

ce qui fournit une seconde relation $\xi'_e = g(T)$. Le texte ne demande pas de faire la résolution... On trouve $\xi'_e = 0,13 < \xi_e$ pour $T = 671 > 523$ K selon celui-ci – ce qui est cohérent avec la loi de VANT'HOFF vue précédemment.

