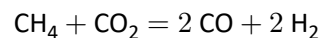


## Valorisation du biométhane

L'une des pistes envisagées pour valoriser le biogaz produit la méthanisation consiste à le convertir en dihydrogène par reformage à sec selon la réaction en phase gazeuse



Ce procédé fait à l'heure actuelle l'objet de recherches pour résoudre les difficultés qu'il pose sur le plan de la cinétique et du rendement énergétique, mais il s'avère d'autant plus prometteur qu'il permet de consommer du  $\text{CO}_2$ .

Données : à 298 K

- Enthalpie standard de formation en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;

| Entité             | $\text{CH}_{4(g)}$ | $\text{CO}_{2(g)}$ | $\text{CO}_{(g)}$ |
|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| $\Delta_f H^\circ$ | -73,1              | -393,5             | -110,5            |

- 1) Calculer l'enthalpie standard de réaction. Commenter. Prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.
- 2) Prévoir qualitativement l'effet d'une augmentation isobare de température sur l'équilibre. Le retrouver par le calcul. Commenter.
- 3) Prévoir qualitativement l'effet d'une augmentation isotherme de pression sur l'équilibre. Le retrouver par le calcul.



---

## Correction

---

1) D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H_{\text{CO}}^\circ + 2 \underbrace{\Delta_f H_{\text{H}_2}^\circ}_{=0} - \Delta_f H_{\text{CH}_4}^\circ - \Delta_f H_{\text{CO}_2}^\circ = 246 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La réaction est donc endothermique, il faut donc lui apporter de l'énergie pour qu'elle ait lieu de manière isotherme. Comme la réaction produit globalement des gaz (car  $\Delta \nu_{\text{gaz}} = 2 > 0$ ), alors l'entropie standard de réaction est positive.

2) D'après le principe de modération, une hausse de température déplace l'équilibre dans le sens endothermique, soit ici le sens direct. Quantitativement, la loi de van't Hoff indique :

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

Partant d'un état d'équilibre ( $Q_r = K^\circ$ ), on a juste après perturbation et avant toute réponse du système  $Q_r < K'^\circ$  donc le système évolue bien en sens direct pour retrouver l'équilibre. Ainsi, il semble intéressant de travailler à haute température pour augmenter le rendement, ce qui permet de plus d'améliorer la cinétique de la réaction.

3) D'après le principe de modération, une hausse de pression déplace l'équilibre dans le sens réduisant la quantité totale de gaz, soit ici le sens inverse. Quantitativement, le quotient de réaction s'écrit :

$$Q_r = \frac{P_{\text{CO}}^2 P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2} (P^\circ)^2} = \frac{x_{\text{CO}}^2 x_{\text{H}_2}^2}{x_{\text{CH}_4} x_{\text{CO}_2}} \left( \frac{P_{\text{tot}}}{P^\circ} \right)^2$$

Ainsi, partant d'un état d'équilibre, on a juste après perturbation et avant toute réponse du système  $Q_r > K'^\circ$  donc le système évolue bien dans le sens inverse pour retrouver l'équilibre. Ainsi, il semble préférable de travailler à basse pression pour optimiser le procédé.