
Devoir Surveillé de rentrée

**L'emploi des calculatrices personnelles est interdit.
Aucune sortie n'est possible pendant l'épreuve.**

Instructions générales

Ce DS est composé de deux parties indépendantes, elles-mêmes composées de sous parties indépendantes.

Merci de porter une attention particulière à la rédaction. La présentation, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies. En particulier, **les résultats non encadrés et non justifiés ne seront pas pris en compte.**

CO₂ : problématiques et solutions ?

Nous verrons dans ce problème certains problèmes posés par le CO₂ produit par le monde industriel, mais aussi comment il pourrait être stocké et réutilisé.

I) Introduction

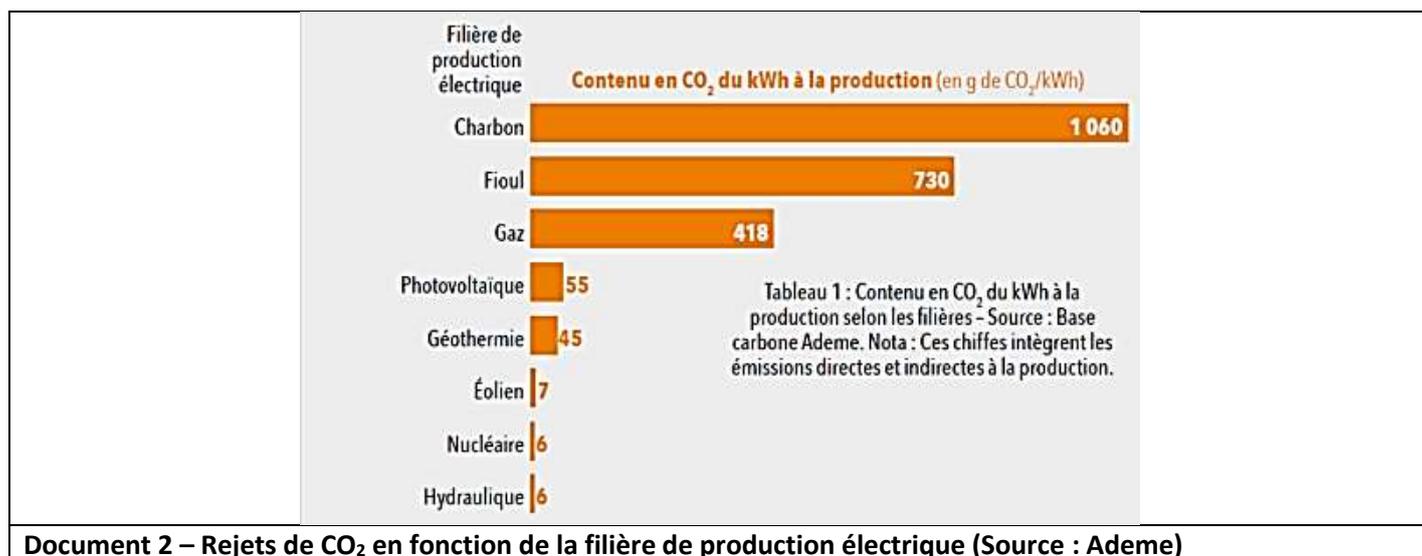
Le dioxyde de carbone (CO₂) est le principal gaz à effet de serre d'origine anthropique sur notre planète et contribue fortement à son réchauffement. Le CO₂ provient principalement des émissions des combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz). Il est également issu de certains procédés industriels, de la déforestation et l'agriculture intensive.

Le CO₂ est également émis par l'activité naturelle de notre planète : éruptions volcaniques, respiration des plantes et des animaux.

Les concentrations en dioxyde de carbone (CO₂) sont comprises entre 190 ppm (ères glaciaires) et 260 ppm (périodes chaudes). Les mesures effectuées à l'observatoire de Mauna Loa et l'étude des bulles d'air emprisonnées dans les calottes polaires, montrent que la concentration est passée d'environ 280 ppm dans les années 1850 (début de la civilisation industrielle) à 400 ppm en 2014 et ne cesse d'augmenter. Résultat : le taux de CO₂ atmosphérique est le plus élevé qu'a connu la Terre depuis plusieurs millions d'années, voire dizaines de millions d'années...

En 2021, il atteint les 412 ppm...

Document 1 – Concentrations en dioxyde de carbone (Source : www.notre-planete.info)



Document 2 – Rejets de CO₂ en fonction de la filière de production électrique (Source : Ademe)

- 1) Donner la structure électronique du carbone C et de l'oxygène O.
- 2) Donner la structure de Lewis du CO₂.
- 3) D'après le document 2, quelle est la filière de production électrique qui produit le plus de CO₂ ? Donner la réaction chimique de base associée.

II) CO₂ et eau de mer

Les rejets de CO₂ liés à l'activité humaine ont des conséquences sur le réchauffement climatique, mais entraînent aussi une acidification des eaux qui pourrait avoir de lourds impacts sur la survie des organismes marins calcaires. Outre la photosynthèse, un processus de limitation de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère consiste en la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau de mer.

Actuellement, l'eau de mer a un pH compris entre 8,1 et 8,3 mais les scientifiques s'attendent à une diminution du pH de 0,3 dans 100 ans.

Données utiles à la partie II

Constante d'acidité du couple $(CO_2, H_2O)_{(aq)}/HCO_3^-_{(aq)}$: $pK_{A1}((CO_2, H_2O)_{(aq)}/HCO_3^-_{(aq)}) = 6,4$

Produit ionique de l'eau : $pK_e = 14$

Tableau des conductivités molaires équivalentes à dilution infinie à 25°C

ion	Na ⁺	Ag ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	H ₃ O ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	I ⁻	OH ⁻	HCO ₃ ⁻
λ_i^0 (mS.m ² .mol ⁻¹)	5,0	6,2	7,3	6	35,0	7,6	7,1	7,7	19,9	4,5

Indicateurs colorés :

Nom	Teinte acide (de HIn)	Zone de virage	Teinte basique (de In ⁻)
hélianthine	rouge	3,1 – 4,4	jaune
rouge de méthyle	rouge	4,2 – 6,2	jaune
bleu de bromothymol (BBT)	jaune	6,0 – 7,6	bleu
phénolphtaléine	incolore	8,2 – 10,0	rose-violet

II.1) Dissolution du CO₂

Dans l'eau, le CO₂ dissous se présente sous la forme d'un diacide $(CO_2, H_2O)_{(aq)}$ faisant parti du couple acide base : $(CO_2, H_2O)_{(aq)}/HCO_3^-_{(aq)}$.

- Donner le diagramme de prédominance du couple précédent $(CO_2, H_2O)_{(aq)}/HCO_3^-_{(aq)}$, après avoir justifié l'expression du pH en fonction du pK_{A1} . Que vaut la concentration en acide par rapport à celle en sa base conjuguée pour $pH = pK_{A1} - 1$? Pour $pH = pK_{A1} + 2$?
- Sous quelle forme prédomine le CO₂ dissous dans l'océan ? Ecrire la demi-équation acido-basique conduisant à la formation de cette espèce prédominante. Justifier que la dissolution du CO₂ dans l'océan conduit à une diminution du pH.

La solubilité, s , du calcaire (carbonate de calcium) dans l'eau est donnée par le graphe en Figure 1.

On note : $ps = -\log(S)$.

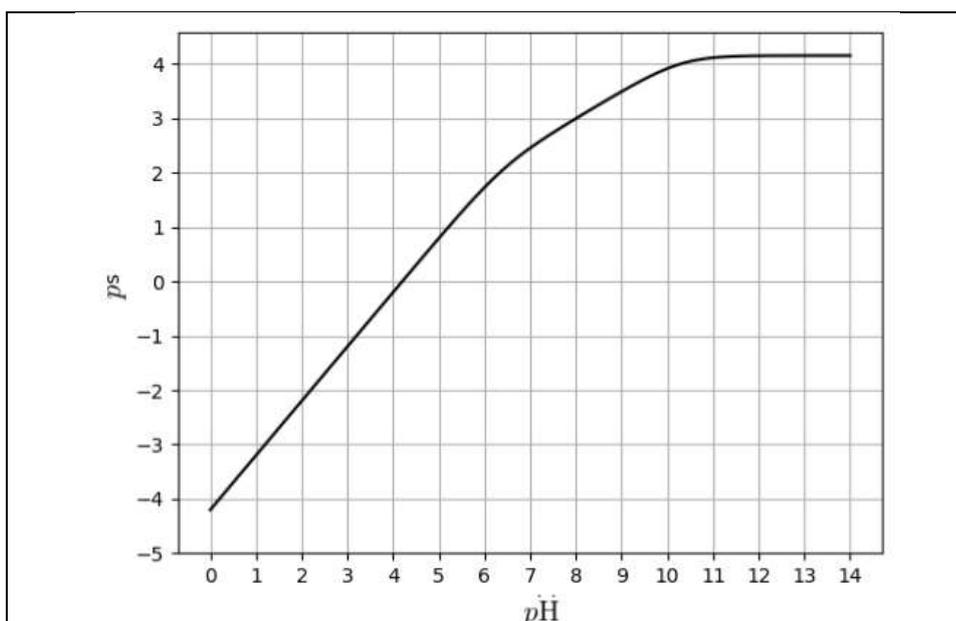


Figure 1 – Evolution du ps de $CaCO_{3(s)}$ en fonction du pH à $T=298$ K

- Déduire de ce graphe l'effet d'une augmentation de la concentration de CO₂ sur les organismes calcaires dans l'océan. Citez un exemple de ces organismes.

II.2) Dosage de l'eau de mer

On se propose de vérifier la teneur en base faible HCO_3^- dans l'eau de mer. Pour simplifier, on modélise l'eau de mer par une solution (Na^+ , HCO_3^-) de concentration inconnue C_1 .

On verse $V_1 = 10 \text{ mL}$ d'eau de mer dans un erlenmeyer, on rajoute 100 mL d'eau distillée et on dose ce mélange par l'acide chlorhydrique (H_3O^+ , Cl^-) à la concentration $C_2 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. Le dosage est suivi par pHmétrie et conductimétrie.

- 7) En reprenant le diagramme de la question 4, indiquer le diagramme de prédominance de l'acide fort H_3O^+ . Quelle est la base conjuguée de cet acide ?
- 8) Entourer les espèces ajoutées dans le mélange et identifier la réaction chimique mise en jeu. La réaction est-elle favorable ? Totale ? Justifier.
- 9) Calculer la constante d'équilibre de la réaction chimique. Conclure.

Suivi conductimétrique

- 10) Le dosage est suivi par conductimétrie, qu'est-ce qu'un conductimètre ? Que mesure un conductimètre ?
- 11) La conductivité de la solution est donnée en annexe 1, en fonction du volume V_2 d'acide versé. Sur cette courbe on a aussi tracé les concentrations en HCO_3^- et (CO_2, H_2O) au cours du dosage. Identifier les 3 courbes tracées de l'annexe 1 : conductivité σ , $[HCO_3^-]$ et $[(CO_2, H_2O)]$.
- 12) Identifier le volume équivalent en expliquant la méthode suivie.
- 13) En déduire la concentration en $[HCO_3^-]$ de la solution d'eau de mer.
- 14) Effectuer un bilan des ions apparaissant et disparaissant avant l'équivalence et justifier la pente de la droite observée qualitativement puis quantitativement. Idem après l'équivalence. Pourquoi a-t-on rajouté 100 mL d'eau ?

Suivi pHmétrique

On souhaite conforter les résultats obtenus par conductimétrie avec un suivi par pHmétrie.

La courbe de dosage obtenue est donnée en annexe 2. Sur cette courbe, on a aussi tracé les concentrations en $[HCO_3^-]$ et $[(CO_2, H_2O)]$ au cours du dosage.

- 15) Qu'est-ce qu'un pHmètre ? Que mesure un pHmètre ?
- 16) Identifier chacune des 3 courbes sur l'annexe 2 : pH, $[HCO_3^-]$ et $[(CO_2, H_2O)]$.
- 17) Identifier le volume équivalent en expliquant et nommant la méthode suivie. Que pensez-vous du saut de pH ? quelle est la méthode la plus précise à votre avis entre conductimétrie et pHmétrie pour ce dosage ?
- 18) Retrouver graphiquement, et en le justifiant, la valeur du pK_{A1} du couple $(CO_2, H_2O)/HCO_3^-$.
- 19) Si on souhaite également suivre le dosage par colorimétrie, lequel des indicateurs colorés présentés ci-dessous vous semble le plus adapté ? Justifier. De quelle couleur sera la solution au début du dosage ? et à la fin ?

III) La séquestration du CO₂

Il y a moins d'une semaine, la plus grande usine de captage de dioxyde de carbone au monde a été inaugurée en Islande. Ce qui était encore au stade de projet en 2020 est désormais en marche.

La start-up suisse Climeworks promet d'extraire près de 4 000 tonnes de CO₂ de l'air par an, pour la stocker sous terre. L'objectif de Climeworks est d'éliminer 1 % des gaz à effets de serre émis sur Terre d'ici à 2025 et ainsi de limiter, à son échelle, le réchauffement climatique.

Capter et stocker le CO₂ ne sont pas des actions innovantes. [...]. Habituellement, le gaz est filtré directement à la sortie des cheminées des bâtiments. [...]

Le gaz est [...] plongé dans de l'eau et envoyé très loin sous terre. La réaction chimique permet à l'ancien gaz carbonique de refroidir et de se figer pour toujours.

« Pour cela il faut une roche réservoir, poreuse et perméable, de type calcaire ou grès et située à au moins un kilomètre de profondeur. La température et la pression sont telles que le CO₂ n'est plus à l'état gazeux. Il est très dense comme un liquide et vient se loger dans la porosité de la roche, entre les minéraux, comme de l'eau dans une éponge » explique Isabelle Czernichowski-Lauriol.

Il faut pour cela repérer des formations géologiques suffisamment imperméables et argileuses pour pouvoir s'assurer que le CO₂ ne pourra plus s'évaporer.

Document 3 - Cette usine extrait le CO₂ de l'air pour l'enfouir sous terre (Source : National Geographic, 21/09/2021)

III.1) Première solution envisagée

Une première proposition un peu simpliste consisterait à former des blocs de CO₂ solide, de masse volumique $\rho = 1,5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, à l'aide d'installations frigorifiques puis de les laisser tomber dans des fosses marines.

On effectue les approximations suivantes :

- L'océan est un fluide homogène au repos, de température constante $T_0 = 280\text{K}$, incompressible et indilatable.
- Les blocs de CO₂ sont incompressibles et indilatables. Ils ont de plus une masse constante tout au long de la descente dans la fosse (approximation forte).
- Le référentiel terrestre est supposé galiléen et le champ de pesanteur est supposé constant : $g = 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$

Condition de séquestration du CO₂ solide

On propose le diagramme de phases du CO₂ en Figure 2.

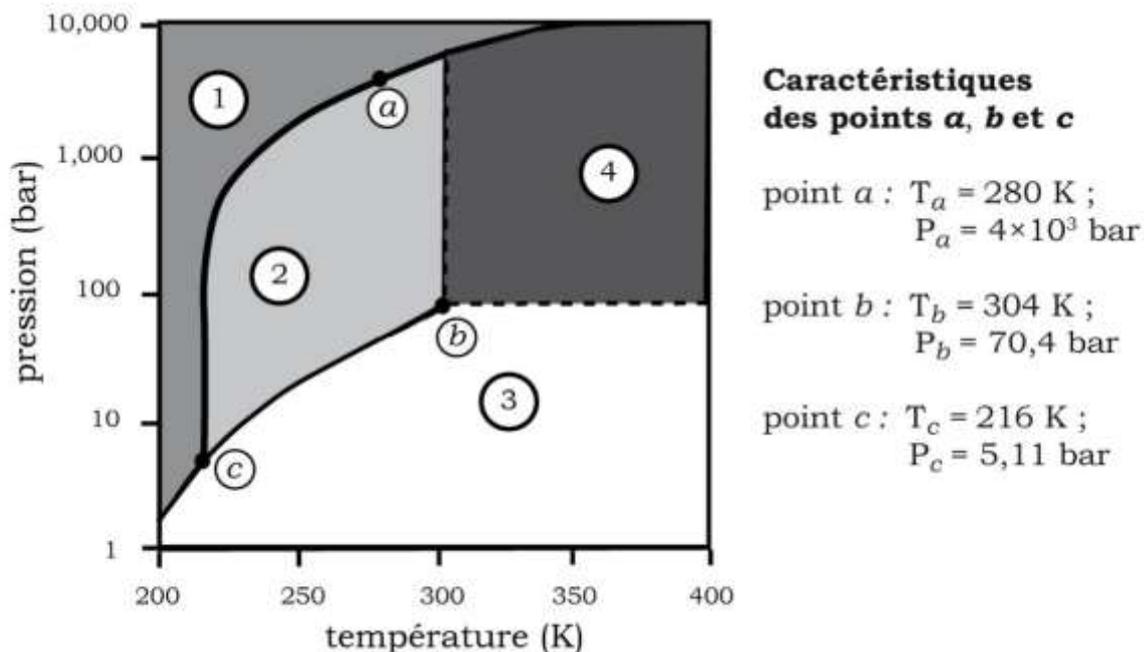


Figure 2 - Diagramme de phases du CO₂

20) Donner le nom de l'état physique dans chacune des quatre zones 1, 2, 3 et 4.

- 21) Donner les noms des points b et c et préciser leur particularité.
- 22) Un morceau de dioxyde de carbone solide est laissé sur une paille dans un laboratoire. Ce solide est-il stable ou au contraire observe-t-on un changement d'état (préciser alors son nom) ?
- 23) Quelle doit être la pression minimale de l'eau P_{min} pour que le CO_2 reste solide dans son emplacement de stockage ?
- 24) La pression augmente linéairement avec la profondeur dans l'eau, selon la loi : $P(z) = P_0 + \rho_{eau}gz$ où P_0 est la pression atmosphérique égale à 1 bar et ρ_{eau} est la masse volumique de l'eau prise égale à $\rho_{eau} = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Quelle doit être la profondeur minimale de la fosse marine pour que le bloc de CO_2 solide soit dans un état stable ? Commenter le résultat.

Etude dynamique du bloc

Un bloc de CO_2 solide de volume $V = 650 \text{ m}^3$ est lâché sans vitesse initiale à la surface de l'océan à l'instant $t = 0$. Lors de sa chute dans l'eau, il subit, entre autres, une force de frottement fluide dont l'expression est la suivante :

$$\vec{f} = -k\vec{v} \quad \text{avec} \quad k = 8,0 \cdot 10^4 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

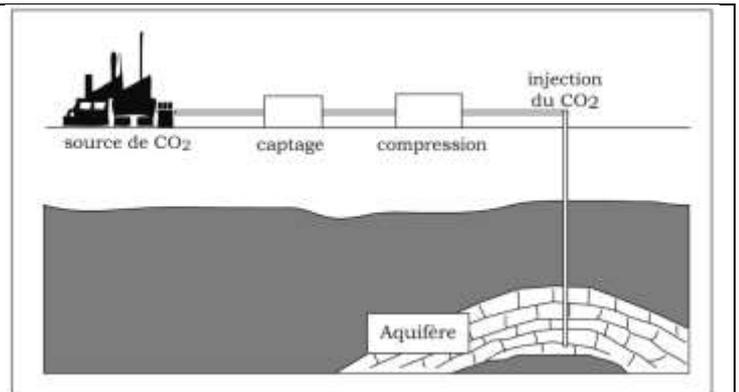
- 25) Faire un bilan complet des forces appliquées au solide.
- 26) Préciser, en le justifiant, si ces forces sont conservatives ou non.
- 27) Que peut-on en déduire concernant l'énergie mécanique du système ?
- 28) Établir l'équation différentielle vérifiée par la vitesse du bloc.
- 29) Donner l'expression de la vitesse limite v_{lim} du solide.
- 30) Donner l'expression de la vitesse $v(t)$ du bloc en fonction de v_{lim} et d'une constante τ homogène à un temps : $\tau = \frac{\rho V}{k}$.
- 31) En déduire l'expression de la profondeur $z(t)$ du bloc.

Cette méthode de séquestration présente de nombreux inconvénients : perte partielle du CO_2 lors de la chute du bloc, dissolution du CO_2 dans l'eau de mer (et donc modification de son pH) et risque de libération brutale du CO_2 piégé.

III.2) Deuxième solution envisagée

Une solution plus raisonnable est de réinjecter le CO_2 dans le sous-sol et de le piéger dans un aquifère salin (méthode retenue dans le document 3).

Le CO_2 gazeux est capté à la sortie, par exemple, d'une usine. Il subit alors une série de compressions successives jusqu'à obtention d'un fluide. Ce dernier est ensuite injecté dans un aquifère salin dont la profondeur est nécessairement supérieure à 800 m. Dans de telles conditions de température et de pression le CO_2 est supercritique. Moins dense que la saumure de l'aquifère, il monte puis s'accumule sous un piège structural (une roche composée par exemple d'argile).



Document 4. Principe du stockage

Première compression du CO_2 gazeux

On considère une quantité n_0 de CO_2 occupant un volume $V_0 = 10 \text{ m}^3$ à une température $T_0 = 298 \text{ K}$ et une pression $P_0 = 1 \text{ bar}$. Ce gaz, que l'on considérera comme parfait, est :

- 1- mis au contact d'un thermostat à la température $T_1 = 280 \text{ K}$ et à volume constant : transformation isochore
- 2- comprimé très lentement (tout en restant au contact du thermostat) de façon à réduire son volume à $V_1 = 2,5 \text{ m}^3$: transformation isotherme.

- 32)** Représenter schématiquement sur un diagramme de Clapeyron ces deux transformations. On expliquera le tracé de chacune des courbes.
- 33)** Pour la première transformation, donner l'expression du travail et du transfert thermique reçu par le gaz.
- 34)** Pour la première transformation, donner l'expression de l'entropie échangée par le gaz.
- 35)** Donner l'expression de l'entropie créée lors de la première transformation. Commenter brièvement les signes des valeurs d'entropies trouvées.
- 36)** Pour la deuxième transformation, donner l'expression du travail et du transfert thermique reçus par le gaz.
- 37)** Pour la deuxième transformation, donner l'expression l'entropie échangée par le gaz.
- 38)** Donner l'expression de l'entropie créée lors de la deuxième transformation. Commenter brièvement.

Compressions suivantes

Le diagramme de Clapeyron du CO₂ est donné en annexe. Les données utiles en fin de partie.

- 39)** Compléter ce diagramme (températures) et tracer l'isotherme à $T = 295 \text{ K}$.

- 40)** A cette température, et à la pression de 59 bar, le gaz peut-il être considéré comme parfait ?

Suite à la première compression précédente, le CO₂ gazeux est à présent soumis à diverses transformations le faisant passer par les états A, B, C et D caractérisés par leur température et leur volume :

$T_A = 280 \text{ K} ; V_A = 120 \text{ L}$	$T_B = 280 \text{ K} ; V_B = 53 \text{ L}$
$T_C = 295 \text{ K} ; V_C = 53 \text{ L}$	$T_D = 310 \text{ K} ; V_D = 53 \text{ L}$

- 41)** Après avoir déterminé la masse m_0 du volume V_0 de CO₂ considéré, placer les points A, B, C et D sur le diagramme de Clapeyron en annexe et préciser l'état physique du CO₂ pour chacun de ces états.
- 42)** Préciser la pression pour chacun des états A, B, C et D.
- 43)** Dans le cas de systèmes biphasiques, préciser le titre massique, x , du mélange.
- 44)** Donner l'expression de l'enthalpie massique au point A, h_A , en fonction de $h_l(280)$ et $h_v(280)$, respectivement les enthalpies massiques du liquide saturant et de la vapeur saturante sèche à 280 K.
- 45)** Exprimer la variation d'enthalpie massique entre A et B en fonction de $l_v(280)$, enthalpie massique de vaporisation à 280 K et des titres massiques en ces points.
- 46)** Donner l'expression de l'entropie échangée pour la transformation de A vers B.
- 47)** En déduire l'expression de l'entropie créée pour cette même transformation.
- 48)** En vous aidant du diagramme de Clapeyron, placer les mêmes points A, B, C et D sur le diagramme entropique fourni.

Données relatives au CO₂

$T \text{ (K)}$	235	250	265	280	295
P_{sat} (pression de vapeur saturante en bar)	10,7	18,0	28,1	41,9	59,5
v_l (volume massique du liquide saturant en $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	$9,0 \times 10^{-4}$	$9,6 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$
v_v (volume massique de la vapeur saturante en $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	$3,6 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$8,1 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-3}$

Masse molaire : $M_0 = 44,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

Aide aux applications numériques

$\frac{44}{8,31 \times 298} = 1,78 \cdot 10^{-3}$	$\frac{1,2}{1,78} = 0,67$	$\frac{5,3}{1,78} = 2,98$
$\frac{1,88}{7} = 0,27$	$\frac{1,68}{3,4} = 0,49$	

Filtre anti-repliement

La numérisation d'un signal présente de nombreux avantages, comme le fait de pouvoir stocker ou traiter les données de manière plus aisée. La chaîne d'acquisition et de transmission d'un signal numérisé est représentée en Figure 3. Celle-ci commence par un filtre passe-bas, appelé filtre anti-repliement. Le but de cette partie est d'étudier comment réaliser ce filtre.

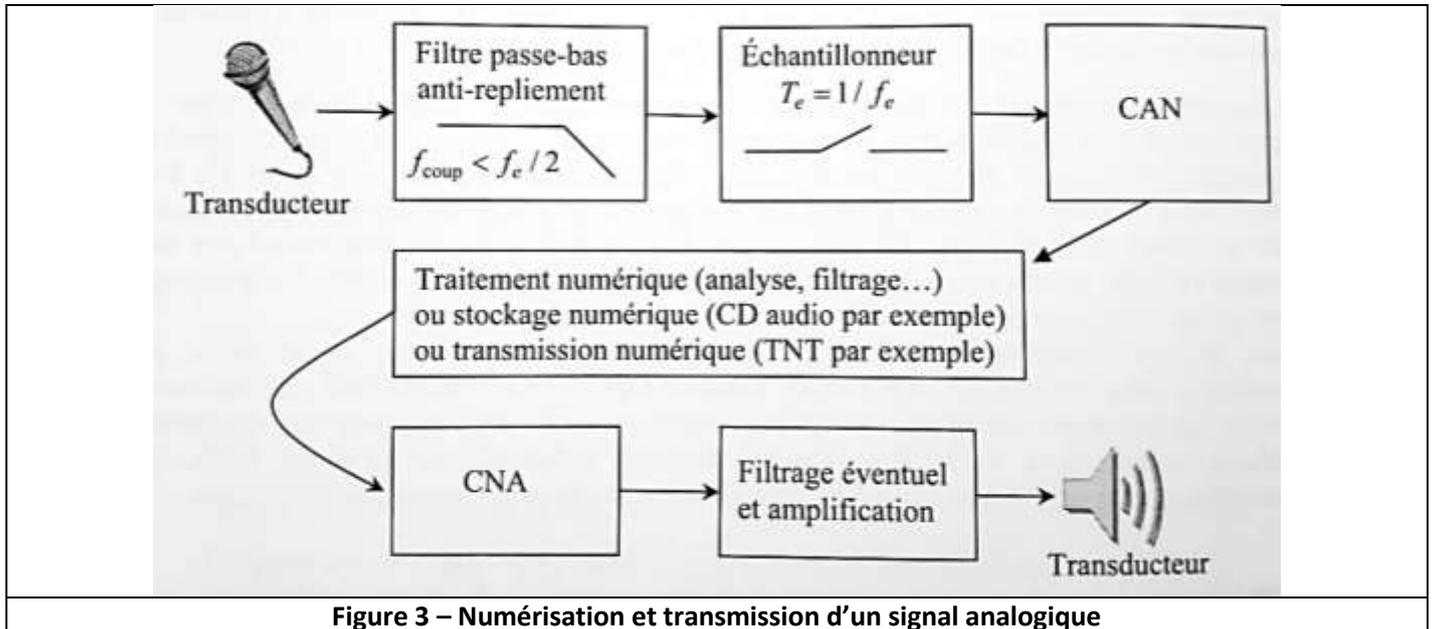


Figure 3 – Numérisation et transmission d'un signal analogique

- 49) On peut voir sur la Figure 3 la formule suivante : $f_{coup} < f_e / 2$. Sauriez-vous expliquer ce que cela signifie ?
- 50) Le signal que l'on choisit de numériser est un signal audio. Proposer une valeur de fréquence d'échantillonnage f_e adéquate. Justifier.

I) Filtre du premier ordre

- 51) Proposer le schéma d'un filtre du premier ordre pouvant servir de filtre anti-repliement.
- 52) Déterminer sa fonction de transfert et la mettre sous la forme : $H_1 = \frac{1}{1+j\frac{\omega}{\omega_c}}$. Exprimer ω_c en fonction des composants choisis. Comment appelle-t-on ω_c ? Quelle est sa relation avec f_{coup} ?
- 53) Etudier le comportement asymptotique du filtre en amplitude à hautes fréquences.
- 54) Si le signal contient des harmoniques supérieures et proches de f_{coup} , ce filtre du premier ordre remplira-t-il bien son rôle ? Si non, pourquoi ?

II) Filtre du deuxième ordre

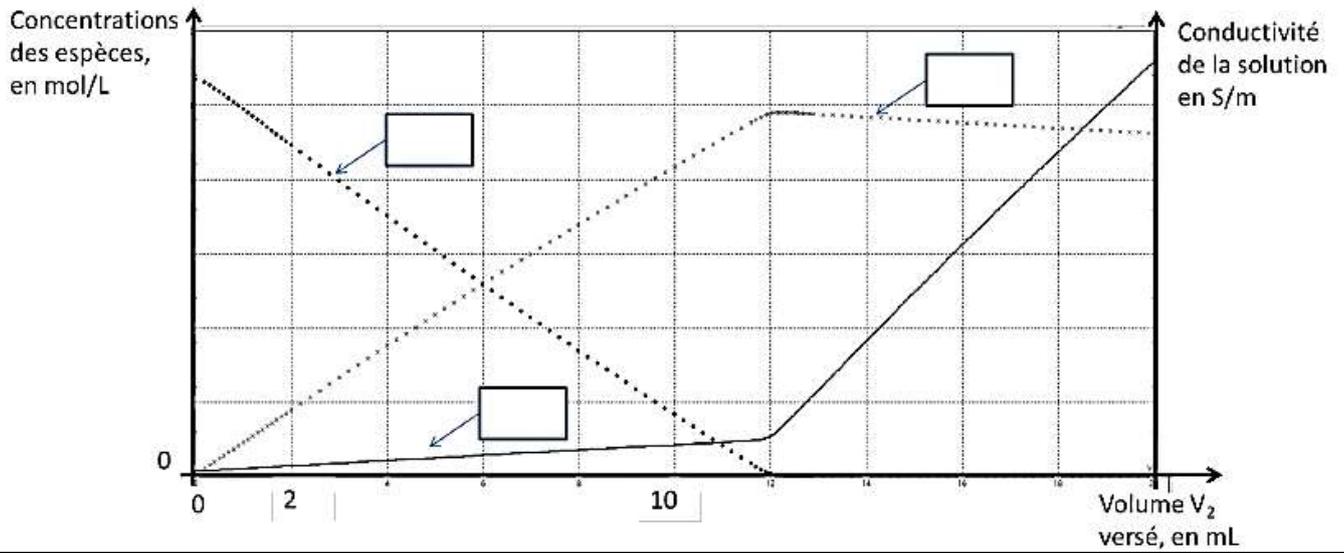
Un filtre du deuxième ordre peut être préféré si des harmoniques se trouvent proches de f_{coup} .

- 55) Proposer le schéma d'un filtre du deuxième ordre pouvant servir de filtre anti-repliement.
- 56) Déterminer sa fonction de transfert et la mettre sous la forme : $H_2 = \frac{1}{1+j\frac{\omega}{\omega_0} - (\frac{\omega}{\omega_0})^2}$. Exprimer ω_0 et Q en fonction des composants choisis. Comment appelle-t-on ω_0 et Q ?
- 57) Etudier le comportement asymptotique du filtre en amplitude à hautes fréquences.
- 58) Pourquoi ce filtre peut être préféré ? Quel phénomène faudra-t-il cependant éviter pour ne pas déformer le signal en sortie ?

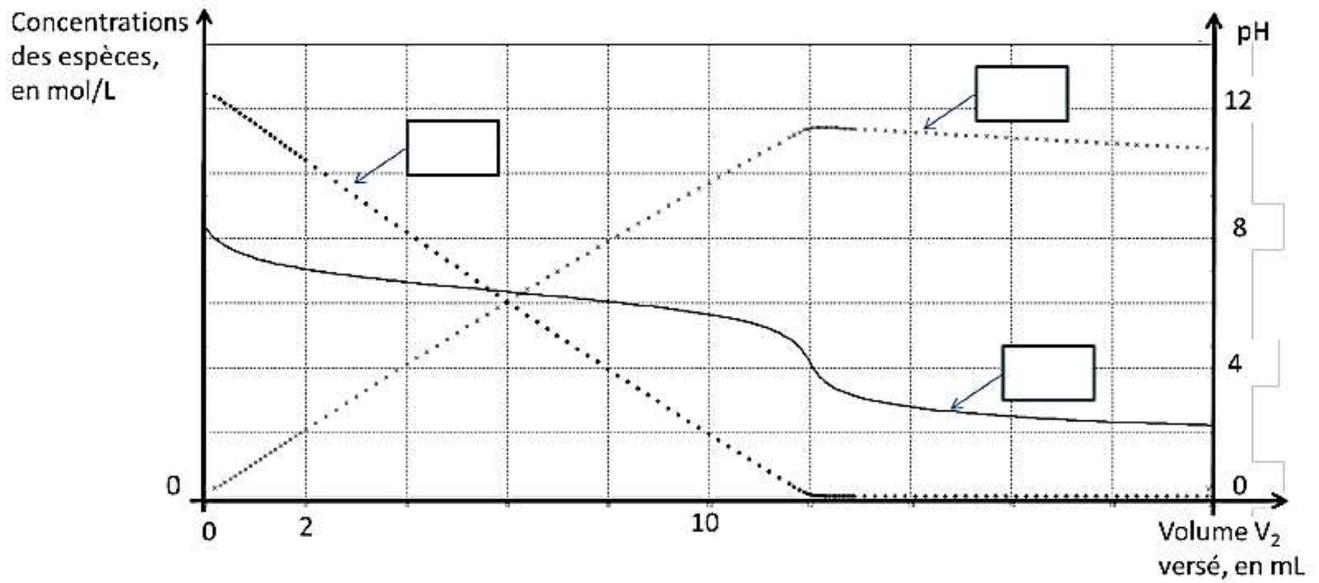
Nom :

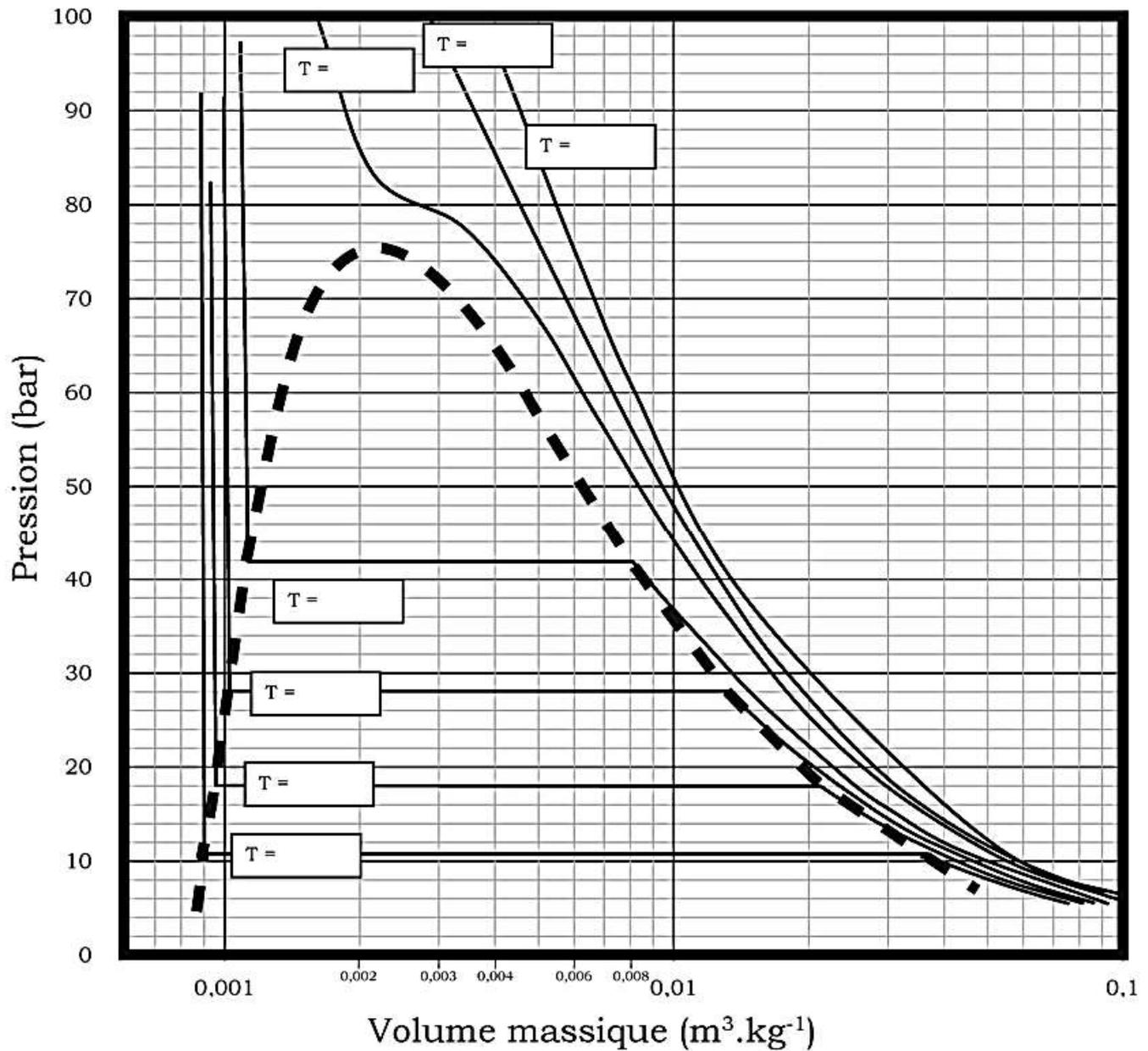
Annexes

Annexe 1 : Dosage d'une solution d'eau de mer par conductimétrie



Annexe 2 : Dosage d'une solution d'eau de mer par pHmétrie



Annexe 3 : Diagramme de Clapeyron du CO₂

L'abscisse est logarithmique : la pression est tracée en fonction de $\log(V_{\text{massique}})$

Sont représentées les isothermes pour les températures suivantes :
340 K ; 325 K ; 310 K ; 280 K ; 265 K ; 250 K et 235 K

Annexe 4 : Diagramme entropique du CO₂

