
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 : un exercice de chimie et un de thermodynamique.

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.**

I) Maintien d'une atmosphère terrestre propice à la vie

I.1) Absorption du CO_2 par l'océan

Un processus de limitation de la concentration en dioxyde de carbone dans l'atmosphère consiste en la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau de mer. Cependant, le processus ne se fait pas de manière homogène dans les différents bassins du monde car cette réaction de dissolution est exothermique, c'est à dire que la réaction de dissolution libère de la chaleur vers l'extérieur.

- 1) Justifier, grâce à cette analyse qualitative, que l'augmentation de la teneur en dioxyde de carbone dans l'atmosphère terrestre conduit inévitablement à une accentuation du réchauffement de la planète.
- 2) D'après la loi de modération (qui sera vue en TS12), la constante d'équilibre de la réaction de dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau diminue avec la température. La réaction de dissolution du dioxyde de carbone est-elle favorisée dans des bassins à températures faibles ou élevées ? Justifier.
- 3) En déduire une explication pour la courbe tendance ci-dessous (Figure 1).

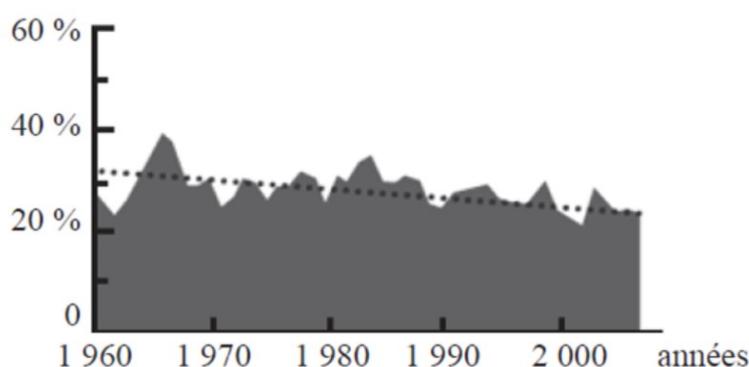


Figure 1. Rapport du CO_2 absorbé par les océans au CO_2 dégagé par les activités humaines vers l'atmosphère. La courbe en pointillés est la courbe de tendance.

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 cent ans. Dans l'eau, le CO_2 dissous se présente sous la forme d'un diacide, noté dans ce problème $(\text{CO}_2; \text{H}_2\text{O})_{aq}$ (noté dans d'autres problèmes H_2CO_3 ou $\text{CO}_2(aq)$, c'est la même espèce chimique).

- 4) Tracer le diagramme de prédominance du CO_2 . Sous quelle forme prédomine le CO_2 dissous dans l'océan ?
- 5) Ecrire la demi-équation acido-basique de $\text{CO}_2(g)$ avec l'eau conduisant à la formation de cette espèce prédominante. Justifier alors que la dissolution du dioxyde de carbone dans l'océan conduit à une diminution du pH.

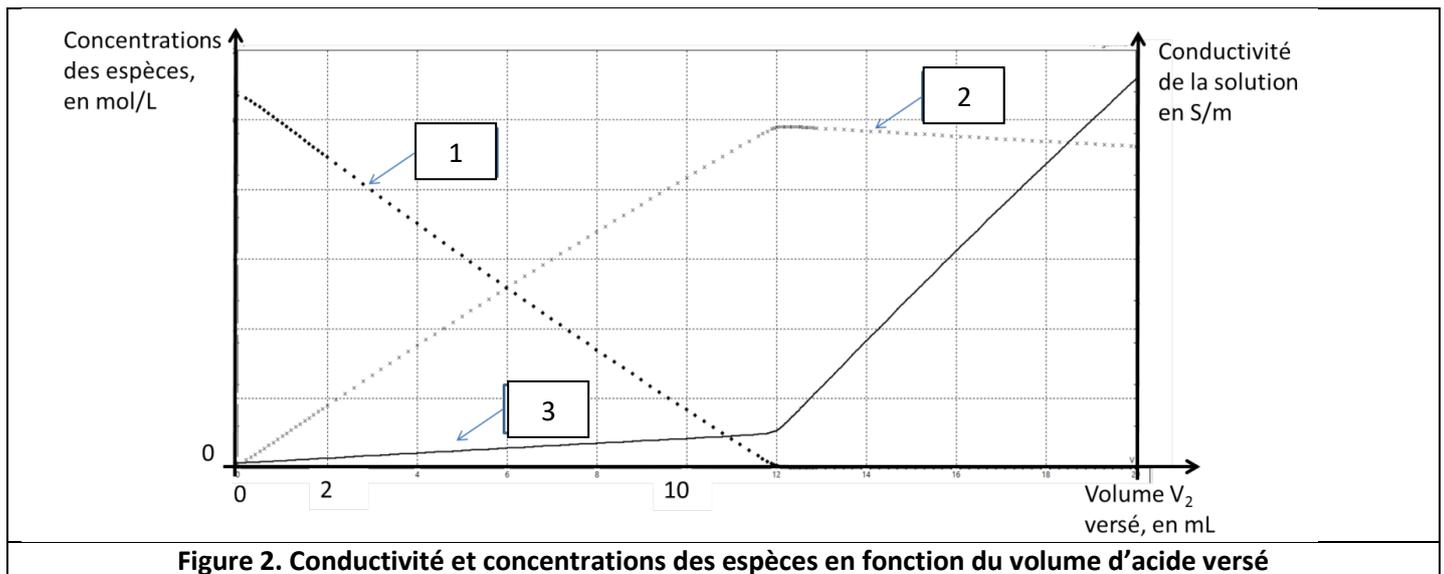
I.2) Dosage d'une solution d'eau de mer

Dans cette partie, on se propose de vérifier la teneur en base faible $\text{HCO}_3^-(aq)$ dans l'eau de mer. Pour simplifier, on modélise l'eau de mer par une solution $(\text{Na}^+, \text{HCO}_3^-(aq))$ de concentration inconnue C_1 . On dose un volume V_1 d'eau de mer par de l'acide chlorhydrique $(\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-)$ à la concentration $C_2 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On verse 10 mL d'eau de mer dans un erlenmeyer, on rajoute 100 mL d'eau distillée et on dose ce mélange par l'acide chlorhydrique $(\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-)$. Le dosage est suivi par conductimétrie. L'ion oxonium H_3O^+ est un acide fort.

- 6) Sur le même diagramme qu'en question 5, indiquer le diagramme de prédominance de l'acide fort H_3O^+ . Quelle est la base conjuguée de cet acide ? Entourer les espèces ajoutées dans le mélange et identifier la réaction chimique mise en jeu. La réaction est-elle favorable ? Totale ? Justifier
- 7) Calculer la constante d'équilibre de la réaction chimique, conclure.

Suivi conductimétrique

- 8) Le dosage est suivi par conductimétrie, qu'est-ce qu'un conductimètre ? Que mesure un conductimètre ?
Faire un schéma du montage
- 9) La conductivité de la solution est donnée en Figure 2, 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 : conductivité σ , $[HCO_3^-]$ et $[(CO_2; H_2O)]$.
- 10) Effectuer un bilan des ions apparaissant et disparaissant avant l'équivalence et justifier la pente de la droite observée qualitativement.
- 11) Identifier le volume équivalent en expliquant la méthode suivie. En déduire la concentration en HCO_3^- de la solution d'eau de mer.

**Données :**

- $pK_{a1}((CO_2; H_2O)_{aq}/HCO_3^-) = 6,4$
- $pK_e = 14$, produit ionique de l'eau

$$- pK_{a2}(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3$$

II) 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 2 - Cette usine extrait le CO₂ de l'air pour l'enfouir sous terre (Source : National Geographic, 21/09/2021)

II.1) Première solution envisagée

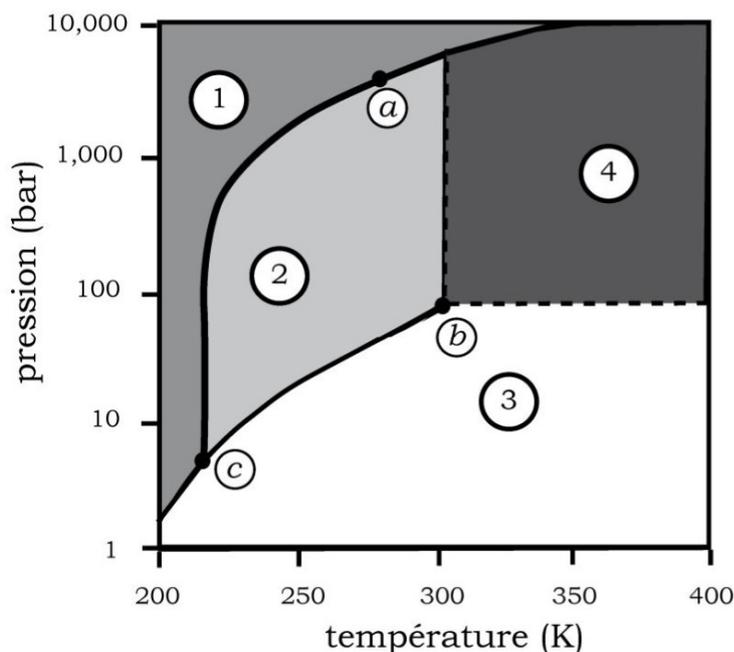
Une première proposition un peu simpliste consisterait à former des blocs de CO₂ solide, de masse volumique $\rho = 1,5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, à l'aide d'installations frigorifiques puis de les laisser tomber dans des fosses marines.

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 3.



Caractéristiques des points a, b et c

point a : $T_a = 280 \text{ K}$;
 $P_a = 4 \times 10^3 \text{ bar}$

point b : $T_b = 304 \text{ K}$;
 $P_b = 70,4 \text{ bar}$

point c : $T_c = 216 \text{ K}$;
 $P_c = 5,11 \text{ bar}$

Figure 3 - Diagramme de phases du CO₂

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

- 13) Donner les noms des points b et c et préciser leur particularité.
- 14) 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) ?
- 15) Quelle doit être la pression minimale de l'eau P_{min} pour que le CO_2 reste solide dans son emplacement de stockage ?

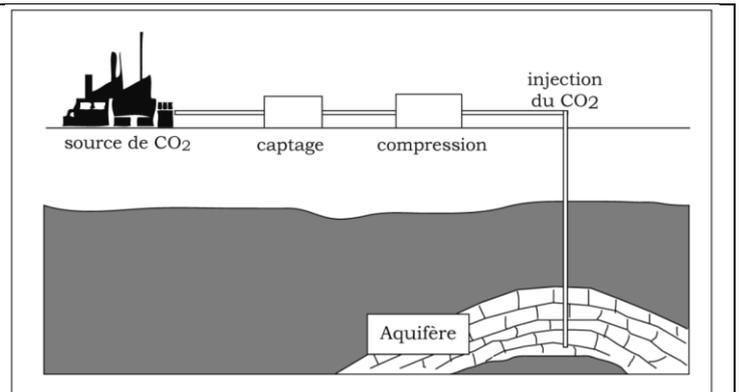
II.2) Quelques notions de thermodynamique

On note T, P, V la température, pression et volume respectivement du système étudié, ainsi que T_{ext} et P_{ext} , la température et la pression extérieures au système.

- 16) Rappeler l'expression de l'énergie interne U d'un gaz parfait en fonction de la capacité thermique à volume constant C_V .
- 17) Rappeler l'expression du premier principe de la thermodynamique. On définira tous les termes entrant dans sa composition.
- 18) Comment exprime-t-on le travail des forces de pression W_p ?
- 19) Qu'est-ce qu'une transformation isochore ? Pour ce type de transformation, comment se simplifie le travail des forces de pression ?
- 20) Rappeler la différence entre une transformation monobare et une transformation isobare. Pour ce type de transformations, comment se simplifie le travail des forces de pression ?
- 21) Rappeler l'expression du deuxième principe de la thermodynamique. On définira tous les termes entrant dans sa composition.
- 22) Donner une expression de l'entropie échangée S_e en fonction du transfert thermique Q avec la source au contact du système.
- 23) L'entropie d'un gaz parfait est donnée sous la forme suivante : $S = C_V \ln(T) + nR \ln(V) + cte$. Comment se simplifie-t-elle la variation d'entropie dans le cas d'une transformation isotherme ? isochore ?
- 24) Pour une transformation adiabatique, que peut-on dire du transfert thermique Q ? de l'entropie échangée S_e ? Montrer qu'une transformation adiabatique et réversible est isentropique.
- 25) Dans le cas d'une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait, comment peut-on relier la pression P_1 et le volume V_1 à l'état initial aux pression et volume P_2 et V_2 à l'état final ?

II.3) Compression du CO_2

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 2. Principe du stockage

Compression d'un gaz parfait

On considère une quantité n_0 de CO_2 occupant un volume $V_0 = 10m^3$ à une température $T_0 = 298K$ et une pression $P_0 = 1bar$. Ce gaz, que l'on considérera comme parfait, est, dans un premier temps, mis au contact d'un thermostat à la température $T_1 = 280K$ et à volume constant (transformation 1). Puis, le gaz comprimé très lentement (tout en restant au contact du thermostat) de façon à réduire son volume à $V_1 = 2,5m^3$ (transformation 2).

26) Représenter schématiquement sur un diagramme de Clapeyron (P, v) ces deux transformations. On expliquera le tracé de chacune des courbes.

27) Pour la transformation 1, donner l'expression du travail et du transfert thermique reçu par le gaz.

L'entropie échangée pour la transformation 1 peut se mettre sous la forme : $S_{e,1} = C_V \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)$

28) Donner l'expression de l'entropie créée lors de la transformation 1. Commenter brièvement les signes des valeurs d'entropies trouvées.

29) Pour la transformation 2, donner l'expression du travail et du transfert thermique reçus par le gaz.

30) Pour la transformation 2, donner l'expression l'entropie échangée par le gaz.

31) Donner l'expression de l'entropie créée lors de la transformation 2. Commenter brièvement.