



Des quantités significatives de CO₂ sont rejetées dans l'atmosphère par les incendies, les volcans ou les geysers mais depuis la révolution industrielle, ces rejets ont augmenté de manière significative et régulière.

Les émissions dues aux activités humaines résultent essentiellement de la combustion de matières fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel...) pour la production d'électricité, les transports, les transformations industrielles, le chauffage...

En mars 2024, la teneur en dioxyde de carbone dans l'atmosphère a atteint la valeur record de 0,0426 % (mesure faite à l'Observatoire atmosphérique de Mauna Loa, à Hawaï).

Le sujet qui suit s'intéresse à différentes méthodes mises en œuvre pour stocker le dioxyde de carbone ou le convertir.

Ce sujet comporte 8 pages. Les différentes parties sont très largement indépendantes.

L'usage de la calculatrice est autorisé.

Sauf mention contraire, il faut justifier un minimum chaque réponse.

Données : dans cet encadré sont regroupées quelques données éventuellement utiles pour répondre aux questions dans les différentes parties de ce problème.

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Pression standard : $p^\circ = 1 \text{ bar}$
- Conversion : $T/\text{K} = T/^\circ\text{C} + 273,15$
- L'éthanolamine est liquide à température ambiante, sa densité est égale à 1,02
- La masse molaire de l'éthanolamine : $M_{\text{EA}} = 61,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- La masse molaire de l'air : $M_{\text{air}} = 28,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masses molaires : H : $1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; N : $14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; O : $16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; C : $12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Dans l'ensemble du problème, les gaz seront supposés parfaits et les solutions idéalement dilués.

Partie 1 - Stocker le dioxyde de carbone

Les grands réservoirs naturels (océans et forêts) ne suffisent plus pour piéger le dioxyde de carbone. On étudie ici des méthodes de stockage à l'étude pour ce gaz.

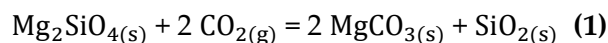
1.1 Stockage géologique du dioxyde de carbone

Le projet CarbFix implanté en Islande consiste à injecter les fumées riches en dioxyde de carbone CO_2 dans des roches basaltiques.



La centrale géothermique de Hellisheiói, le site original du projet CarbFix

Dans cette partie, on modélise la roche basaltique par la forstérite Mg_2SiO_4 . La réaction **(1)** dont on donne l'équation ci-dessous modélise la transformation chimique entre le dioxyde de carbone gazeux et la forstérite.



Les différents solides de la réaction **(1)** ne sont pas miscibles.

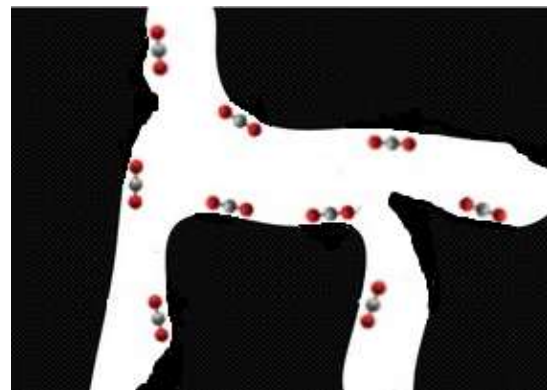
La température du système est supposée égale à 80°C . A cette température la constante de la réaction **(1)** est égale à $K = 3,79$.

- 1) Montrer que la pression partielle initiale en dioxyde de carbone doit être supérieure à une pression P_{min} (dont on précisera la valeur) pour que la fixation du dioxyde de carbone puisse se faire selon la réaction **(1)**.

Pour étudier cette transformation expérimentalement, on se place dans une enceinte fermée de volume $V = 10 \text{ L}$ fixé. On introduit $n_F = 5,0 \text{ mol}$ de forstérite $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{s})$, du dioxyde de carbone $\text{CO}_2(\text{g})$ tel que la pression partielle initiale en $\text{CO}_2(\text{g})$ soit de 25 bars. La température est maintenue constante et égale à $T = 353 \text{ K}$. Le volume occupé par le solide est négligé.

- 2) Qu'appelle-t-on un système **fermé** ?
- 3) Calculer la quantité de matière de $\text{CO}_2(\text{g})$ introduites initialement dans l'enceinte.
- 4) Qu'appelle-t-on **l'état final** d'un système ?
- 5) Calculer à l'aide des données le rendement de la transformation une fois l'état final atteint. Commenter le résultat.

Les gisements d'hydrocarbures en cours d'épuisement ou les veines inexploitées de charbon (dans lesquelles du gaz naturel CH_4 peut être présent), sont autant de réservoirs potentiels alternatifs de stockage du dioxyde de carbone car les molécules de ce gaz peuvent se fixer sur le charbon (photo de gauche) par adsorption (schéma de droite : quelques molécules de dioxyde de carbone y sont représentées fixées à la surface du charbon, dans les pores).



Aux profondeurs où se situent ces réservoirs, la pression est voisine de 100 bars, la température de $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

- 6) L'injection et le stockage du dioxyde de carbone dans les veines inexploitées de charbon semblent-ils une méthode intéressante au vu des différentes isothermes d'adsorption présentées **figure 1** ci-dessous ? Quel gaz risquerait de remonter en surface ? Discuter et commenter.

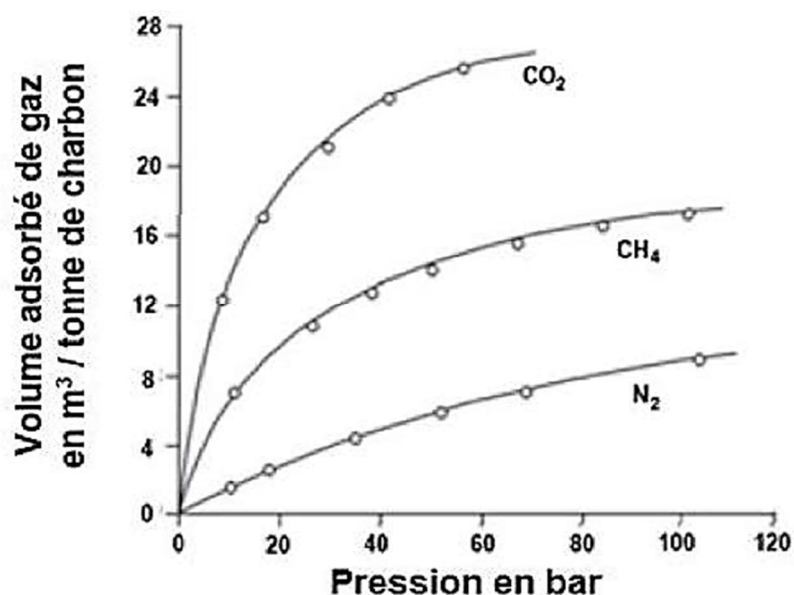
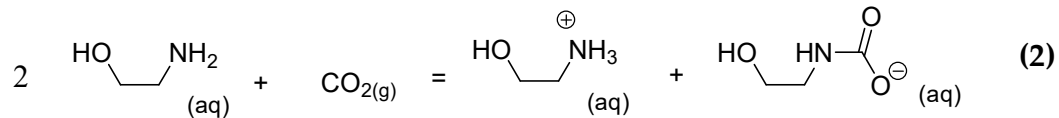


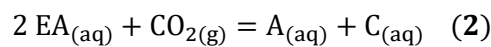
Figure 1 ■ Isothermes d'adsorption à 40°C du dioxyde de carbone, du méthane et du diazote.

1.2 Capture du dioxyde de carbone par une solution d'éthanolamine

La transformation chimique ayant lieu lors de la mise en contact du dioxyde de carbone et de l'éthanolamine (notée EA) en solution aqueuse est une transformation complexe. Pour la modéliser de manière simple, lorsque CO_2 est en défaut, il est communément admis que le système évolue pour conduire à la formation d'un carbamate (noté C). Ce qui peut être modélisé par la réaction d'équation (2) suivante



Pour simplifier, cette équation sera écrite :



7) Donner l'expression littérale du quotient réactionnel associé à cette équation (2) en fonction de grandeurs de composition pertinentes (*quantités de matière, pressions partielles, concentrations...*).

Une étude expérimentale au laboratoire est mise en œuvre afin de déterminer le pourcentage de CO_2 gazeux capté par une solution aqueuse d'éthanolamine.

Pour cela, on introduit $V_0 = 100,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'éthanolamine de concentration $C_0 = 0,500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans un erlenmeyer de volume intérieur égal environ à $V_{\text{tot}} = 360 \text{ mL}$.

Un bouchon équipé d'un robinet 3 voies est ensuite vissé hermétiquement sur cet erlenmeyer. L'une des voies permet l'ajout de gaz à l'aide d'une seringue, l'autre permet de mesurer, à l'aide d'un capteur adapté, la pression totale à l'intérieur de l'erlenmeyer (**figure 2**).

Le volume des tuyaux de connexion est négligé.

La valeur de la pression initiale dans l'erlenmeyer est $P_i = 1005 \text{ hPa}$ ($1 \text{ hPa} = 100 \text{ Pa}$).

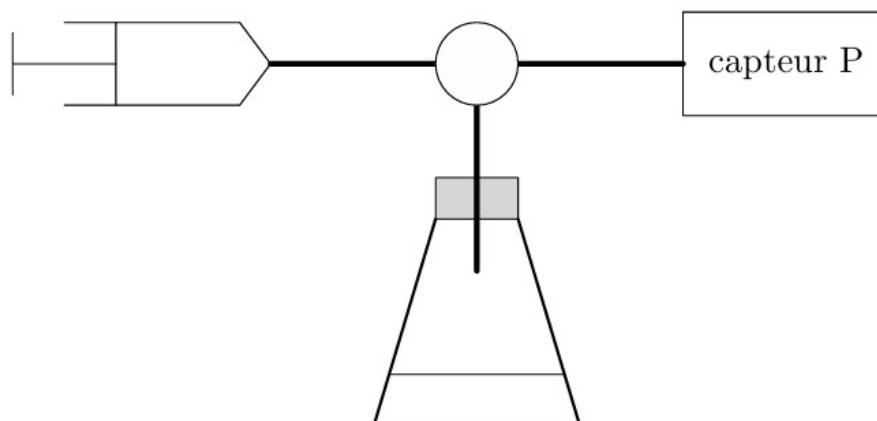


Figure 2 ■ Montage expérimental

Le dioxyde de carbone est initialement dans la seringue. L'erlenmeyer contient initialement la solution aqueuse d'éthanolamine et de l'air

On place également, sous la même pression P_i , 60 mL de CO_2 gazeux dans la seringue.

La température est maintenue constante à 21 °C tout au long de l'expérience.

On injecte le contenu de la seringue dans l'erlenmeyer. L'état final du système est rapidement atteint et la pression totale atteint une valeur $P_{EF} = 1032$ hPa dans l'erlenmeyer.

- 8) Expliquer **très succinctement**, à l'aide des données fournies, comment préparer 200 mL de la solution aqueuse d'éthanolamine de concentration C_0 à partir d'éthanolamine pure. Préciser la verrerie utilisée.
- 9) Déduire des données fournies la quantité n_{CO_2} de dioxyde de carbone contenue dans la seringue avant injection puis la quantité d'air n_{air} présente dans l'erlenmeyer avant ajout du dioxyde de carbone.
- 10) Etablir un tableau d'avancement clair associé à l'équation de réaction (2).
- 11) Déterminer à l'aide des résultats expérimentaux le pourcentage de CO_2 gazeux capté par la solution aqueuse d'éthanolamine à l'équilibre, dans les conditions de l'expérience.
- 12) A l'aide des résultats précédents, déterminer la valeur, à l'état final, du quotient réactionnel de la réaction dans les conditions de l'expérience. Peut-on en déduire la valeur de la constante thermodynamique K_2 de la réaction (2) ? Expliquer.

Partie 2 - Recycler le dioxyde de carbone

Afin de diminuer la quantité de dioxyde de carbone rejetée dans l'atmosphère, des programmes de transformation du CO_2 en méthanol sont développés, le méthanol étant un produit valorisable.

Depuis 2011, l'usine Carbon Recycling International (*photo ci-dessous*) située à Svartsengi en Islande produit du méthanol à partir du dioxyde de carbone piégé dans des sources de vapeur (émissions géothermiques).



La transformation qui a lieu dans le réacteur permet la formation de méthanol CH_3OH et de vapeur d'eau H_2O à partir de dihydrogène H_2 et de dioxyde de carbone CO_2 . Tous les composés sont gazeux dans le réacteur.

- 13) Ecrire l'équation de la réaction (3) qui modélise cette transformation (on choisira un jeu de nombre stœchiométriques entiers, les plus petits possibles).
- 14) Etablir l'expression du quotient réactionnel en fonction de grandeurs de composition pertinentes (*quantités de matière, pressions partielles, concentrations...*).

- 15) Déterminer l'influence d'une augmentation de la pression totale P à température constante sur le rendement à l'état d'équilibre. Argumenter avec soin.
- 16) La réaction étudiée est exothermique (une augmentation de la température fait baisser la valeur de la constante thermodynamique K_3). Déterminer l'influence d'une augmentation de la température T à pression constante sur le rendement à l'état d'équilibre. Argumenter avec soin.
- 17) Dans le réacteur de l'usine, la synthèse du méthanol (3) est effectuée en présence de solides, des oxydes de cuivre et de zinc déposés sur alumine. Quel peut être leur rôle ?

Dans un réacteur vide on introduit à $t = 0$ du dioxyde de carbone et du dihydrogène dans les proportions stoechiométriques. On note n_0 la quantité initiale de dioxyde de carbone et ξ_3 l'avancement de la réaction (3).

- 18) Ecrire un tableau d'avancement et définir le rendement r en méthanol formé au cours de la réaction (3).
- 19) Exprimer la constante d'équilibre K_3 de la réaction (3) en fonction du rendement r .

On étudie expérimentalement l'influence de la pression P ainsi que celle de la température T sur le rendement en méthanol r , exprimé en %, à l'état d'équilibre. Les courbes représentatives de $r(T)$ sont représentées **figure 3** pour différentes pressions, le dioxyde de carbone et le dihydrogène étant initialement introduits dans le réacteur dans les proportions stoechiométriques.

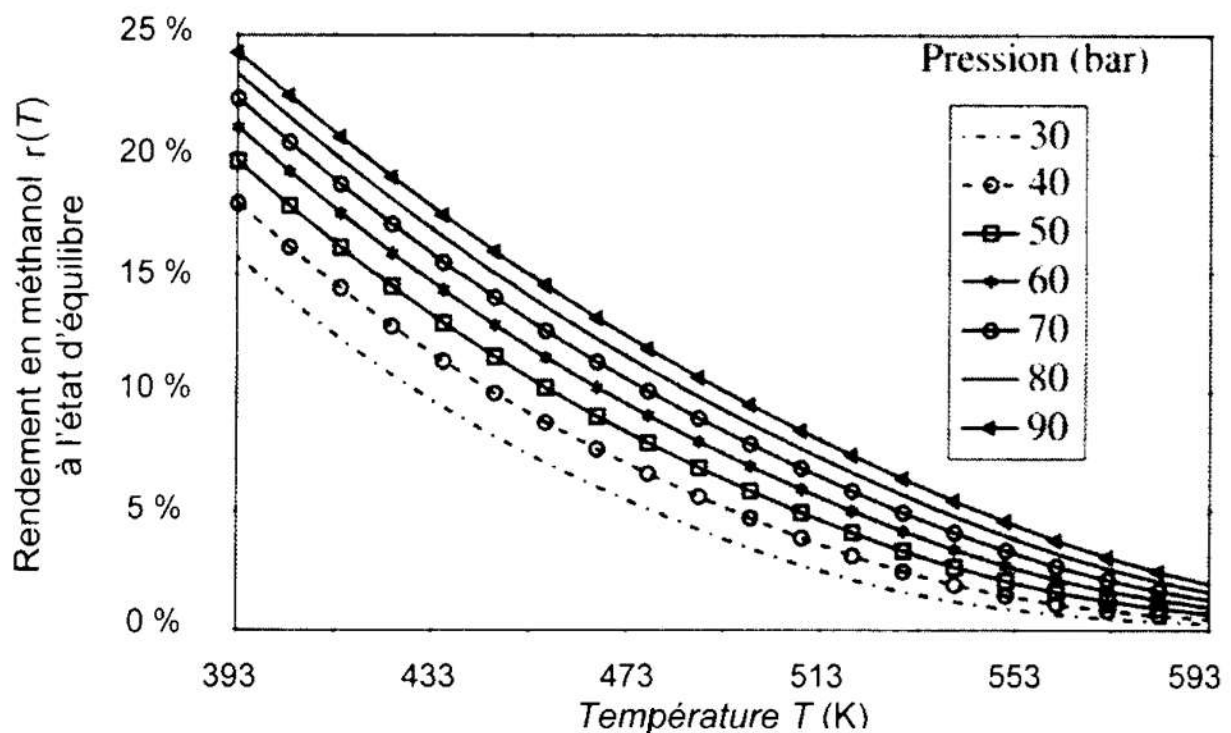


Figure 3 ■ Courbes représentatives du rendement en méthanol $r(T)$, à l'état d'équilibre, pour différentes pressions P

- 20) Les courbes obtenues sont-elles en accord avec vos conclusions précédentes ? Discuter.

La **figure 4** représente l'évolution du rendement en méthanol r , mesuré pour différentes températures au bout de 1 h de durée de la réaction (3). La pression est fixée à 30 bar. Le dioxyde de carbone et le dihydrogène sont initialement introduits dans le réacteur dans les proportions stœchiométriques.

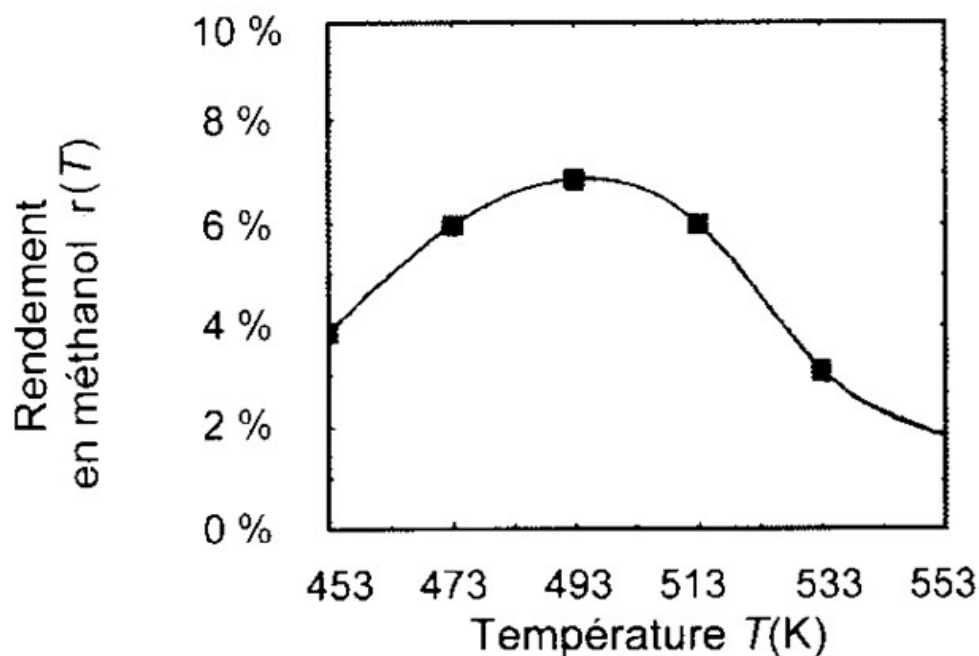
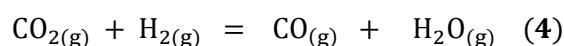


Figure 4 ■ Rendement en méthanol $r(T)$, en fonction de la température T , mesuré au bout de 1 h de durée de la réaction (1)

21) Proposer, à partir de considérations thermodynamiques et cinétiques, une interprétation de l'évolution du rendement en méthanol $r(T)$, représentée **figure 4**.

Le rendement en méthanol r est également affecté par la réaction secondaire (4), d'équation suivante :



Deux produits carbonés peuvent donc être formés, le méthanol CH_3OH ou le monoxyde de carbone CO . La sélectivité S_{P_i} vis-à-vis de l'un de ces deux produits P_i est définie comme égale au rapport de la quantité de matière obtenue de ce produit P_i , notée n_{P_i} , sur la quantité de matière totale obtenues pour ces deux produits de réaction ($\sum n_{P_i}$) :

$$S_{P_i} = \frac{n_{P_i}}{\sum n_{P_i}}$$

La **figure 5** représente, à l'état d'équilibre, l'évolution en fonction de la température T des sélectivités en méthanol $S_{\text{CH}_3\text{OH}}$ et en monoxyde de carbone S_{CO} (exprimées en %) ainsi que celle du taux de conversion du dioxyde de carbone X_{CO_2} . La pression est fixée à 30 bar. Le dioxyde de carbone et le dihydrogène sont initialement introduits dans le réacteur dans les proportions stœchiométriques.

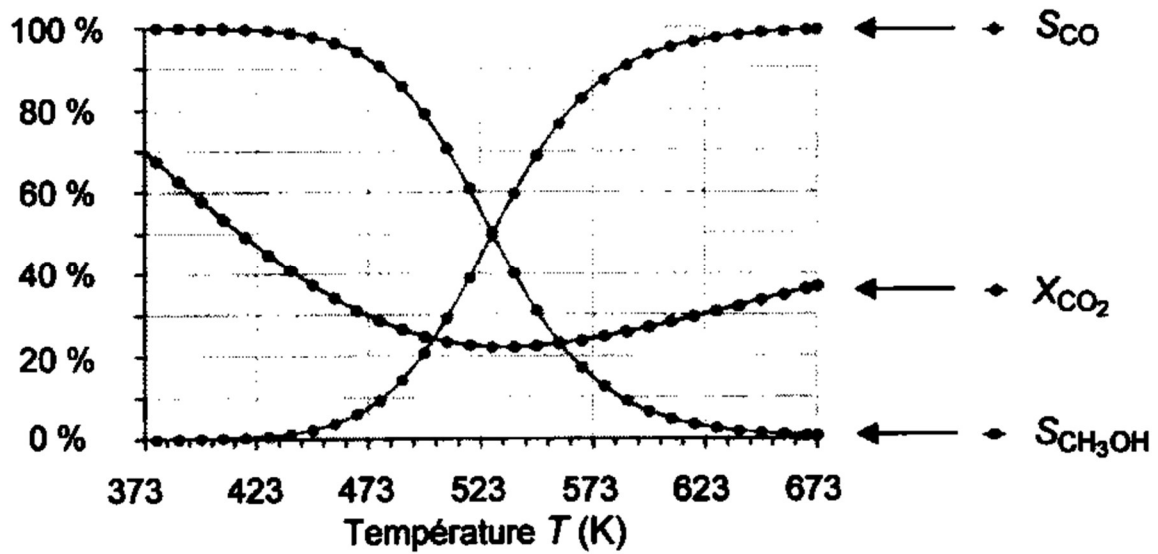


Figure 5 ■ Influence, à l'état d'équilibre, de la température T sur le taux conversion du dioxyde de carbone X_{CO_2} et les sélectivités S en méthanol S_{CH_3OH} et en monoxyde de carbone S_{CO} pour les réactions impliquées dans l'hydrogénation de CO_2 .

On note ξ_3 et ξ_4 , respectivement, les avancements chimiques molaires des réactions (3) et (4), n_0 la quantité de matière initialement introduite en dioxyde de carbone $CO_{2(g)}$.

- 22) Définir et exprimer le taux de conversion du dioxyde de carbone X_{CO_2} . À partir des informations de la **figure 5**, interpréter son évolution en fonction de la température T . Quelle information sur la réaction (4) est-il possible de déduire des courbes représentées **figure 5** ?

Fin de l'énoncé
