

Corrigé

DEVOIR  
SURVEILLÉ

1

320 ppm

1960

## Partie 1 - Stocker le dioxyde de carbone

## 1.1 Stockage géologique du dioxyde de carbone

- 1) Pour la réaction (4) se fasse en sens direct (sens du stockage du  $\text{CO}_2$ ) il faut que les conditions initiales soient telles que  $Q_{r0} < K$ . Il faut donc (*les activités des solides sont égales à 1*) :

$$\left(\frac{P^\circ}{P_{\text{CO}_2,0}}\right)^2 < K \Rightarrow P_{\text{CO}_2,0} > \frac{P^\circ}{\sqrt{K}} = P_{\text{min}} = 0,51 \text{ Bar}$$

- 2) Un système est **fermé** s'il ne peut y avoir d'échange de matière avec le milieu extérieur. Les échanges d'énergie sont en revanche possibles.
- 3) A l'aide de la loi des gaz parfaits :

$$n_{\text{CO}_2,0} = \frac{P_{\text{CO}_2} V}{RT} = \frac{25 \cdot 10^5 \times 10 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times 353} = 8,5 \text{ mol}$$

- 4) **L'état final** d'un système est l'état atteint par le système lorsque les différentes grandeurs d'état descriptives (P, T et quantités de matière) deviennent constantes ; l'évolution est terminée.
- 5) Une fois l'équilibre thermodynamique atteint  $Q_r = K \Rightarrow P_{\text{CO}_2,\text{EF}} = \frac{P^\circ}{\sqrt{K}} = 0,51 \text{ bar}$ .

Avec la loi des gaz parfaits on trouve :  $n_{\text{CO}_2,\text{EF}} = 0,17 \text{ mol}$ .

L'avancement à l'état final vaut donc :  $2\xi_{\text{EF}} = n_{\text{CO}_2,0} - n_{\text{CO}_2,\text{EF}}$

Le rendement :  $\rho = \frac{\xi_{\text{EF}}}{\xi_{\text{max}}} = \frac{\xi_{\text{EF}}}{\frac{n_{\text{CO}_2,0}}{2}} = \frac{4,17}{4,35} = 0,98$

Le rendement est donc excellent.

- 6) La quantité de dioxyde de carbone adsorbé dans ces réservoirs paraît donc très élevée et le processus serait donc intéressant.

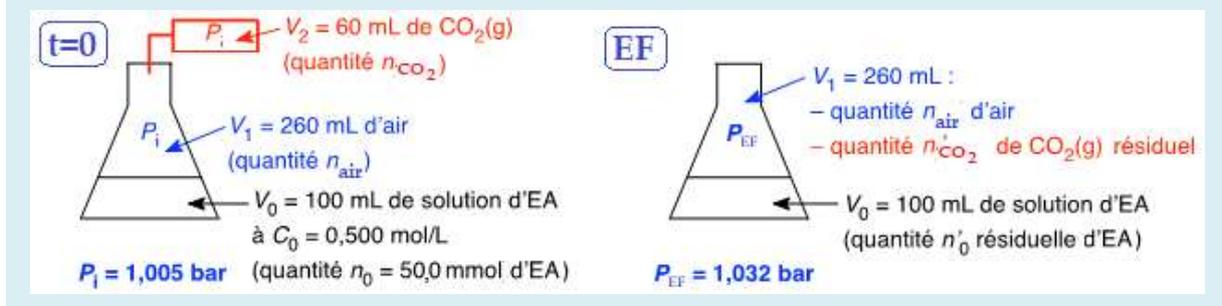
Inconvénient, ces réservoirs peuvent déjà contenir du méthane adsorbé dont l'affinité avec le charbon est moindre. Ce méthane pourrait donc se détacher et comme il est moins dense que l'air il pourrait remonter à la surface. Or dans l'atmosphère le méthane est un puissant gaz à effet de serre (plus puissant que le dioxyde de carbone).

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

- 7) L'expression littérale du quotient réactionnel associé à cette équation (2) est :

$$Q_r = \frac{[A][C]P^\circ}{[EA]^2 P_{CO_2}}$$

*Schéma (non obligatoire mais conseillé) de l'expérience pour bien visualiser les volumes occupés par chaque phase :*



- 8) On va préparer la solution dans une fiole jaugée de volume  $V_{fiole} = 200$  mL. Pour préparer la solution de concentration  $C_0$  il faut donc y placer initialement une quantité  $n_0 = C_0 V_{fiole}$  d'éthanolamine.

On a à disposition de l'éthanolamine liquide pur.

- Soit on détermine la masse de liquide à placer dans la fiole :

$$m_{EA} = n_0 M_{EA} = C_0 V_{fiole} M_{EA} = \mathbf{6,10\text{ g}}$$

- Soit on détermine le volume à placer dans la fiole (avec une pipette ?) :

$$V_{EA} = \frac{m_{EA}}{\rho_{EA}} = \frac{m_{EA}}{\rho_{eau} \times d_{EA}} = \frac{n_{EA} M_{EA}}{\rho_{eau} \times d_{EA}} = \frac{n_0 M_{EA}}{\rho_{eau} \times d_{EA}} = \frac{C_0 V_{fiole} M_{EA}}{\rho_{eau} \times d_{EA}} = \mathbf{5,98\text{ mL}}$$

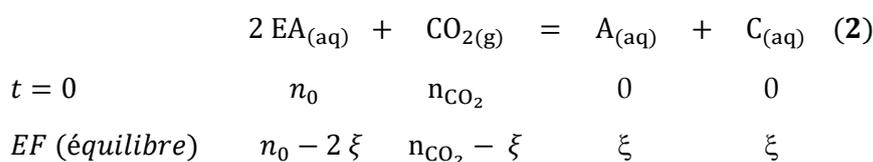
*Note : Il paraît sans doute plus simple ici de peser avec précision la masse de liquide  $m_{EA}$  (bêcher + balance précise) puis de la transférer (entonnoir à liquide + en rinçant bien avec de l'eau) dans la fiole.*

- 9) D'après la loi des gaz parfaits à  $T_i = 294$  K ( $21^\circ\text{C}$ ) :

$$n_{CO_2} = \frac{P_i \cdot V_2}{R \cdot T_i} = \mathbf{2,47 \times 10^{-3}\text{ mol}}$$

$$n_{air} = \frac{P_i \cdot V_1}{R \cdot T_i} = \frac{P_i \cdot (V_{tot} - V_0)}{R \cdot T_i} = \mathbf{10,7 \times 10^{-3}\text{ mol}}$$

- 10) Le tableau d'avancement associé à l'équation de réaction (2) :



- 11) Toujours d'après la loi des gaz parfaits à  $T_i = 294 \text{ K}$  ( $21^\circ\text{C}$ ) appliquée à l'EF :

$$n_{\text{gaz EF}} = \frac{P_{\text{EF}} \cdot (V_{\text{tot}} - V_0)}{R \cdot T_i}$$

D'après le tableau d'avancement :

$$n_{\text{gaz EF}} = n_{\text{air}} + n_{\text{CO}_2} - \xi$$

Donc la quantité de  $\text{CO}_2$  captée ( $\xi$ ) s'exprime ainsi :

$$\begin{aligned} \xi &= n_{\text{air}} + n_{\text{CO}_2} - n_{\text{gaz EF}} = \frac{P_i \cdot (V_{\text{tot}} - V_0)}{R \cdot T_i} + \frac{P_i \cdot V_2}{R \cdot T_i} - \frac{P_{\text{EF}} \cdot (V_{\text{tot}} - V_0)}{R \cdot T_i} \\ \xi &= \frac{(P_i - P_{\text{EF}}) \cdot (V_{\text{tot}} - V_0) + P_i \cdot V_2}{R \cdot T_i} = \mathbf{2,18 \times 10^{-3} \text{ mol}} \end{aligned}$$

Le pourcentage de  $\text{CO}_2$  capté vaut donc :

$$P = \frac{\xi}{n_{\text{CO}_2}} = \frac{(P_i - P_{\text{EF}}) \cdot (V_{\text{tot}} - V_0) + P_i \cdot V_2}{P_i \cdot V_2} = \mathbf{0,88}$$

- 12) A l'aide de nos résultats précédents, on détermine la valeur, à l'état final, du quotient réactionnel de la réaction dans les conditions de l'expérience :

$$Q_{r \text{ EF}} = \frac{[A][C]P^\circ}{[EA]^2 P_{\text{CO}_2}} = \frac{\left(\frac{\xi}{V_0}\right) \left(\frac{\xi}{V_0}\right) P^\circ}{\left(\frac{n_0 - 2\xi}{V_0}\right)^2 \left(\frac{(n_{\text{CO}_2} - \xi)RT_i}{V_{\text{tot}} - V_0}\right)} = \frac{\xi^2 P^\circ (V_{\text{tot}} - V_0)}{(n_0 - 2\xi)^2 ((n_{\text{CO}_2} - \xi)RT_i)}$$

L'application numérique :

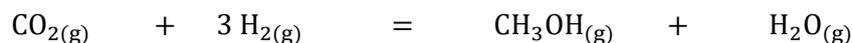
$$Q_{r \text{ EF}} = \mathbf{8,4 \times 10^{-2}}$$

On peut en déduire la valeur de la constante thermodynamique  $K_2$  de la réaction (2) grâce à la relation de Guldberg-Waage car à l'EF on est ici à l'équilibre (tous les composés sont encore présents) donc :

$$Q_{r \text{ EF}} = K_2 = \mathbf{0,084}$$

## Partie 2 - Recycler le dioxyde de carbone

- 13) L'équation de la réaction (3) qui modélise cette transformation est :



- 14) L'expression du quotient réactionnel :

$$Q_r = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{H}_2\text{O}} P^{\circ 2}}{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}_2}}$$

- 15) Supposons que la réaction (5) est à l'équilibre (avec un avancement  $\xi = \xi_1$ ) :

$$Q_r = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{H}_2\text{O}} P^{\circ 2}}{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}_2}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}} n_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{tot}}^2}{n_{\text{H}_2}^3 n_{\text{CO}_2}} \times \frac{P^{\circ 2}}{P_{\text{tot}}^2} = K$$

Si la pression augmente brusquement, la valeur de  $Q_r$  va donc brusquement diminuer et donc juste après cette perturbation, l'avancement vaut encore  $\xi = \xi_1$  mais on aura :

$$Q_r < K$$

Le système n'est donc plus à l'équilibre juste après la perturbation et va donc évoluer en sens direct avec formation de produits et augmentation de l'avancement. Lorsque le système sera revenu à l'équilibre l'avancement vaudra  $\xi = \xi_2 > \xi_1$ . Le rendement sera donc meilleur.

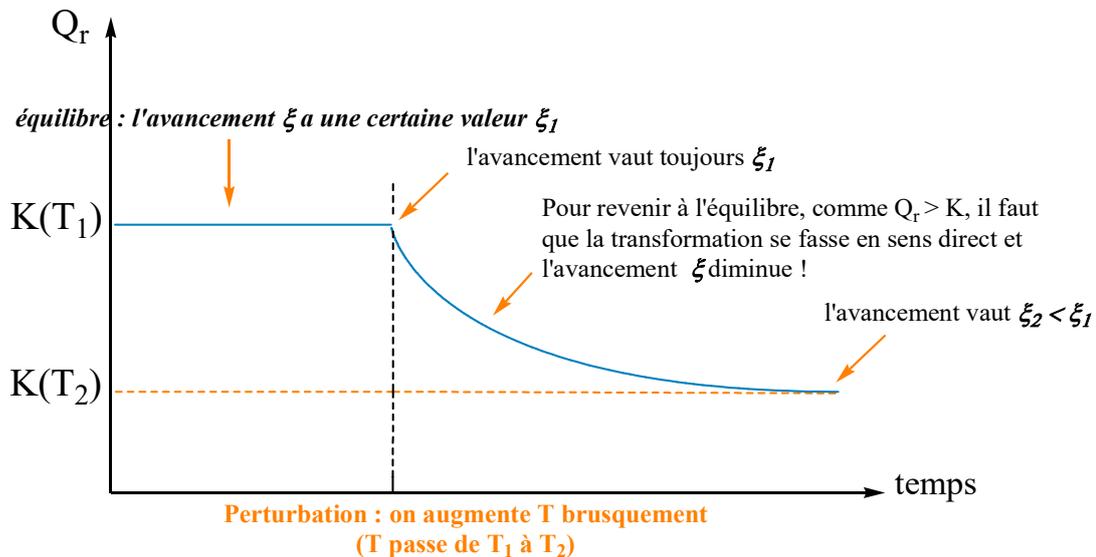
- 16) Supposons que la réaction (5) est à l'équilibre (avec un avancement  $\xi = \xi_1$ ) :

$$Q_r = K$$

Si la température augmente,  $K$  diminue (*énoncé*) et donc juste après cette perturbation l'avancement vaut encore  $\xi = \xi_1$  mais :

$$Q_r > K$$

Le système va donc évoluer à nouveau en sens indirect avec reformation de réactifs (et diminution de l'avancement). Lorsque le système sera revenu à l'équilibre l'avancement vaudra  $\xi = \xi_2 < \xi_1$ . Le rendement sera donc moins bon si on augmente  $T$ .



- 17) Ces solides sont sans doute des **catalyseurs (composés qui par leur présence permettent d'augmenter la vitesse de la transformation)**.
- 18) Le tableau d'avancement associé à l'équation de réaction (3) (*on prend garde aux notations de l'énoncé et aux proportions stœchiométriques*) :

	$CO_{2(g)}$	+	$3 H_{2(g)}$	=	$CH_3OH_{(g)}$	+	$H_2O_{(g)}$
EI	$n_0$		$3n_0$		0		0
EF	$n_0 - \xi_3$		$3n_0 - 3\xi_3$		$\xi_3$		$\xi_3$

Le rendement s'exprime :

$$r = \frac{\xi_3}{\xi_{max}} = \frac{\xi_3}{n_0}$$

- 19) On applique la relation de Guldberg-Waage :

$$K_3 = Q_{r\ EF} = \frac{n_{CH_3OH} n_{H_2O} n_{tot}^2}{n_{H_2}^3 n_{CO_2}} \times \frac{P^{o2}}{P_{tot}^2}$$

A l'aide du tableau d'avancement on remplace chaque quantité de matière par son expression à l'EF.

Et on peut remplacer :  $\xi_3 = r \times n_0$

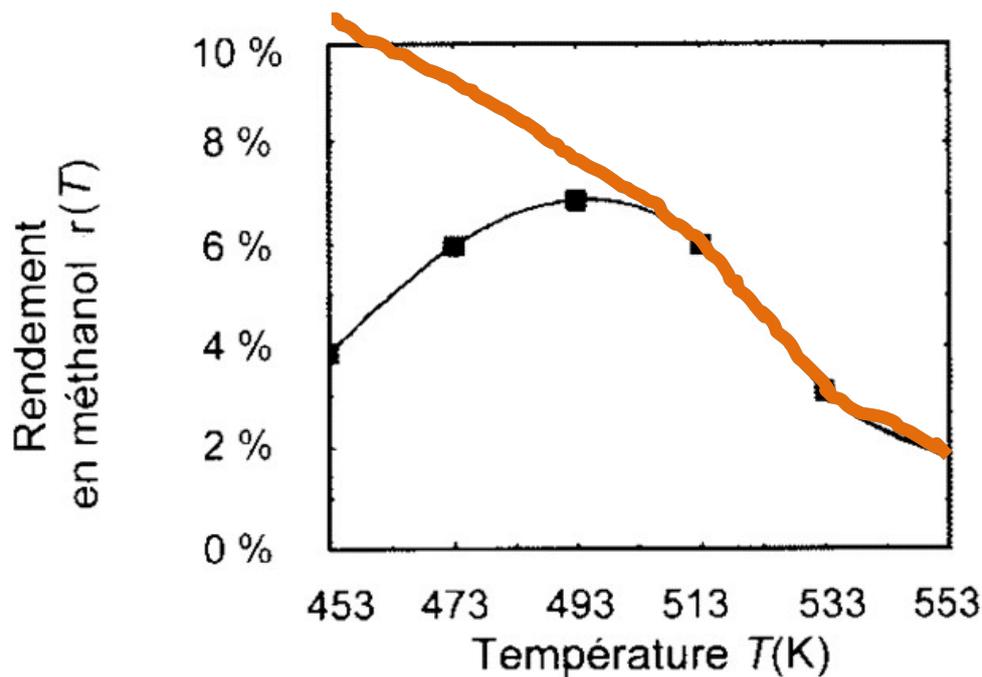
Notamment :

$$n_{tot\ EF} = 4n_0 - 2\xi_3 = 4n_0 - 2r \times n_0 = (4 - 2r)n_0$$

On obtient après simplifications :

$$K_3 = \frac{r^2 (4 - 2r)^2}{27(1 - r)^4} \times \frac{P^{o2}}{P_{tot}^2}$$

- 20) Les courbes obtenues sont en effet en accord avec les conclusions précédentes : on observe qu'une **augmentation de la pression à T constante** implique un meilleur rendement et qu'une **augmentation de la température à P constante** implique une diminution du rendement.
- 21) D'après nos résultats précédents le rendement est une fonction décroissante de la température en ne considérant que l'aspect thermodynamique de la réaction. On s'attendait donc à une courbe décroissante (comme dans la **figure 3**). Toutefois, la vitesse de la transformation est une fonction croissante de la température et au bout d'une heure de réaction il n'est pas sûr d'être déjà l'EF surtout à « basse » température.



**En noir** : rendement à la température T au bout d'une heure

**En orange** : rendement à la température T si on laisse le système atteindre son EF (*inspiré de la figure 3*)

- Pour  $T < 493$  K, le rendement s'améliore car la vitesse augmente ce qui permet de créer plus de produits en 1 heure
  - Pour  $T > 493$  K, la réaction est « très rapide » et en 1 heure on a atteint l'EF. Toute augmentation de T va provoquer une diminution du rendement car la réaction est exothermique (K diminue).
- 22) Le taux de conversion  $X_{CO_2}$  correspond au rapport entre la quantité transformée de  $CO_{2(g)}$  (selon l'une ou l'autre des réactions) et la quantité initiale. Avec les notations proposées :

$$X_{CO_2} = \frac{\xi_3 + \xi_4}{n_0}$$

On sait d'après nos résultats précédents, que si seule la réaction de formation du méthanol  $CH_3OH$  était à prendre en compte (avancement  $\xi_3$ ), le taux de conversion à l'équilibre (EF)

devrait diminuer quand la température augmente (figure 3). C'est bien ce que l'on observe jusqu'à 523 K.

Mais en réalité à partir de 423 K on observe que la quantité de CO formée augmente (avancement  $\xi_4$ ) jusqu'à compenser la diminution de  $\xi_3$  à partir de 523 K.

Ces courbes prouvent donc que l'avancement  $\xi_4$  est favorisé par une hausse de la température. La réaction (4) est donc endothermique ( $K_4$  augmente si T augmente). D'ailleurs au-delà de 623 K on ne forme presque plus de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , presque que du CO.

*Fin du corrigé*

\*\*\*