

DM9 : Thermodynamique, Chimie

Le travail en groupe est fortement encouragé, vous rendrez une copie par groupe de 3. Attention, tous les membres du groupe doivent avoir fait tout le DM ! Il ne s'agit pas de partager le travail.

Exercice 1 : STOCKAGE DU CO₂

Les activités humaines ont accru sensiblement le taux de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère : autour de 280 ppm il y a 250 ans, il est actuellement de 387 ppm (soit une augmentation de 38 %). Afin de ne pas dépasser la limite de 450 ppm au-delà de laquelle les conséquences les plus dramatiques du réchauffement climatique seront inévitables de nombreuses options sont envisagées afin de limiter les rejets de CO₂ dans l'atmosphère.

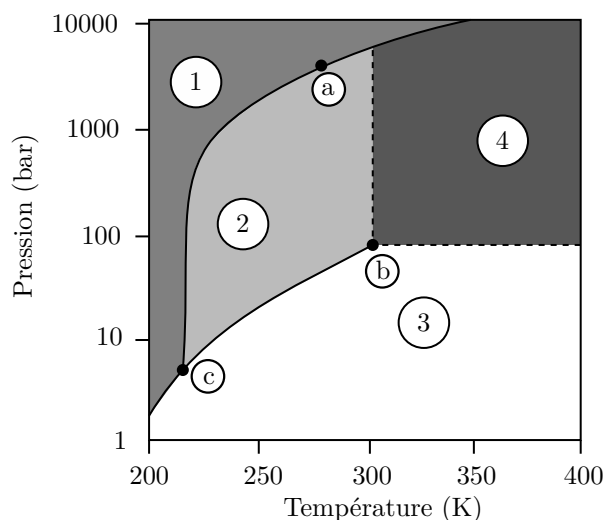
Masse volumique de l'océan	$\rho_0 = 1,03 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
Température de l'océan	$T_0 = 280 \text{ K}$
Pression à la surface de l'océan	$P_0 = 1 \text{ bar}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Masse molaire du CO ₂	$M_{\text{CO}_2} = 44,0 \text{ g mol}^{-1}$

TABLE 1 – Données thermodynamiques relatives au problème

Une première proposition un peu simple consiste à former des blocs de CO₂ solide 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, 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).

On donne ci-dessous le diagramme de phases de CO₂.



Caractéristiques des points a, b, 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 1 – Diagramme du phases du CO₂.

1. Donner le nom de l'état physique dans chacune des quatre zones 1, 2, 3 et 4.
2. Donner les noms des points c et b et préciser leur particularité.
3. Un morceau de dioxyde de carbone solide est laissé sur une table dans un laboratoire. Ce solide est-il stable ou au contraire observe-t-on un changement d'état (préciser alors son nom) ?
4. Quelle doit être la pression minimale de l'eau pour que le CO₂ reste solide dans son emplacement de stockage ?
5. On note z la profondeur du point considéré avec $z = 0$ correspondant à la surface de l'océan. Sachant que dans le cas d'un fluide au repos, la pression à une profondeur z est $P(z) = P(0) + \rho g z$. Quelle devrait être la profondeur minimale de la fosse marine pour que le bloc de CO₂ reste solide ? Commenter le résultat.

La méthode précédente 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. Une solution plus raisonnable est de réinjecter le CO_2 dans le sous-sol et de le piéger dans un aquifère salin (réserve souterraine d'eau salée).

Le CO_2 gazeux est capté, il subit des 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 l'eau de l'aquifère, il monte puis s'accumule sous un piège structural (une roche composée par exemple d'argile).

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 $p_0 = 1 \text{ bar}$.

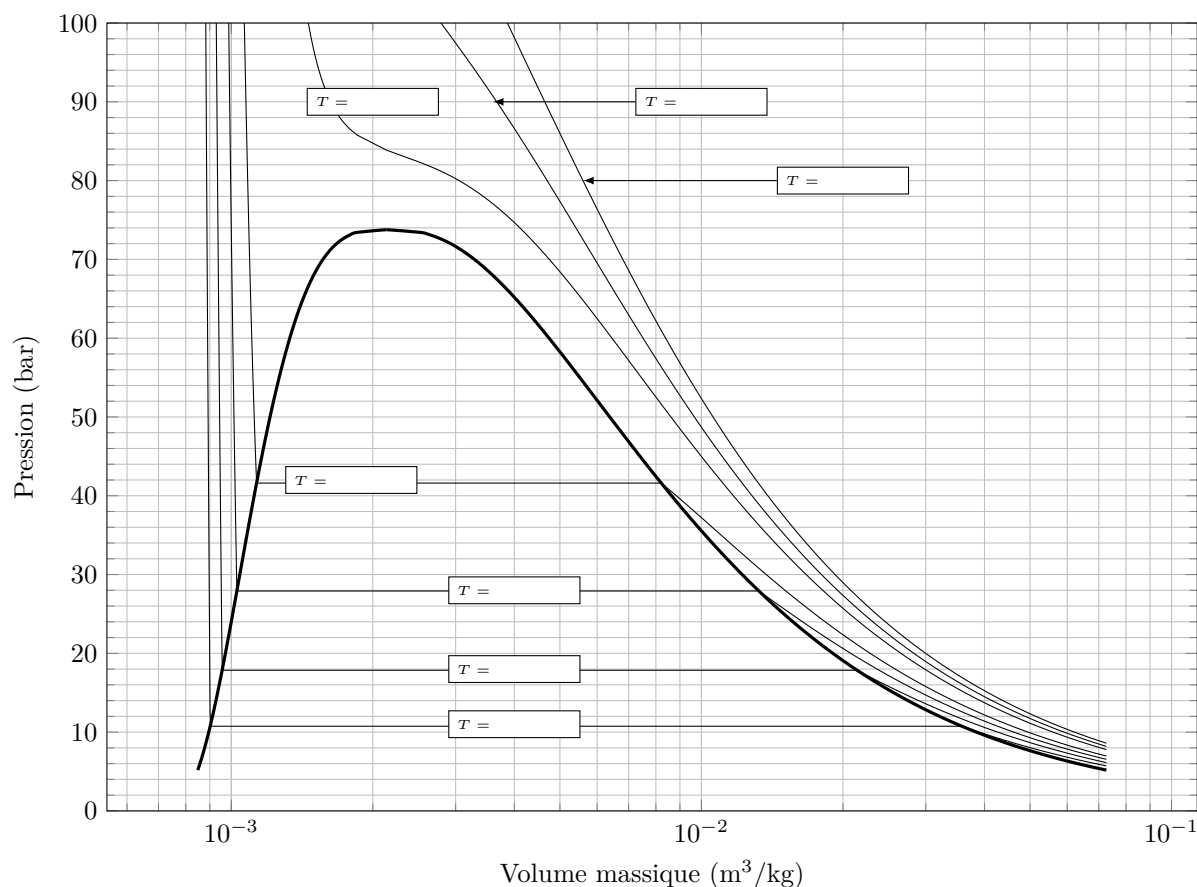
On désire vérifier la validité du modèle du gaz parfait appliqué au CO_2 gazeux. Pour un kilogramme de CO_2 gazeux à une température de 280 K, on obtient les résultats suivants :

P (bar)	0,804	0,868	0,968	1,060	1,130	1,179
V (m^3)	0,658	0,610	0,547	0,499	0,468	0,449

6. Rappeler les hypothèses du modèle du gaz parfait. Quelle relation lie P , V , n et T dans ce modèle.

7. Ce modèle est-il compatible avec les résultats expérimentaux ?

On donne ci-dessous le diagramme de Clapeyron et des données thermodynamiques relatives à CO_2 .



$T(\text{K})$	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 à l'ébullition en $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$9,0 \times 10^{-4}$	$9,6 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$
v_v (volume massique de la vapeur saturante en $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	$3,6 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$8,1 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-3}$

TABLE 2 – Données thermodynamiques relatives au dioxyde de carbone. La vapeur saturante correspond à la vapeur en équilibre avec du liquide.

8. Compléter le diagramme de Clapeyron (températures) et tracer l'isotherme à 295 K.
9. Identifier sur le diagramme les courbes de rosée et d'ébullition.
10. À une température de 295 K et à la pression de 59 bar, le gaz peut-il être considéré comme parfait ?

La quantité n_0 de CO_2 est à présent soumise à diverses transformations la faisant passer par les états A , B , C et D caractérisés par leur température et leur volume :

Point	A	B	C	D
Température (K)	280	280	295	310
Volume (ℓ)	120	53	53	53

11. Placer les points A , B , C et D sur le diagramme de Clapeyron et préciser l'état physique du CO_2 pour chacun de ces états.
12. Préciser la pression pour chacun des états A , B , C et D .
13. Dans le cas de systèmes biphasiques, préciser la composition massique du mélange.
14. Déterminer le travail fourni par le compresseur pour effectuer la transformation $A \rightarrow B$

Exercice 2 : OXYDES D'AZOTE

Les oxydes d'azote sont souvent considérés comme des molécules nuisibles. Le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO_2 par exemple, sont des gaz toxiques qui contribuent largement à la pollution atmosphérique. Produit dans les moteurs à combustion interne, le monoxyde d'azote s'oxyde rapidement dans l'air en dioxyde d'azote. Ces rejets dans l'atmosphère sont à l'origine de la pollution photochimique, de la formation des pluies acides et de la destruction de la couche d'ozone.

La molécule de NO n'a cependant pas que des effets indésirables. Des découvertes récentes en médecine ont montré ses implications dans un très vaste domaine de fonctions biologiques telles que le contrôle de la circulation sanguine, la régulation de l'activité du cerveau ou celui du système immunitaire.

Données.

— $2,3RT/\mathcal{F} = 0,06 \text{ V}$ à 25°C .

— Potentiels standards d'oxydo-réduction à 25°C et $\text{pH} = 0$:

$$E^0(\text{NO}_3^- (\text{aq})/\text{NO}_2 (\text{g})) = 0,83 \text{ V} \quad ; \quad E^0(\text{NO}_2 (\text{g})/\text{NO}_2^- (\text{aq})) = 0,85 \text{ V} \quad (1)$$

— Conductivités limites molaires ioniques à 25°C en $\text{S cm}^2/\text{mol}$:

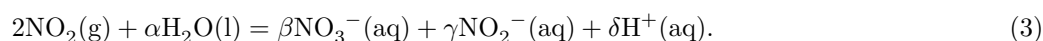
$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 349,6 \quad ; \quad \lambda_{\text{Na}^+} = 50,10 \quad ; \quad \lambda_{\text{NO}_2^-} = 71,8 \quad ; \quad \lambda_{\text{HO}^-} = 199,1. \quad (2)$$

1. Donner le nombre d'oxydation de l'azote dans chacun des oxydes d'azote suivants : NO_3^- , HNO_2 , NO_2 et NO .
L'acide nitreux, HNO_2 , et l'ion nitrite, NO_2^- , forment un couple acido-basique de $\text{pK}_a = 3,3$.
2. Écrire l'équation bilan de la réaction d'équilibre acido-basique de l'acide nitreux sur l'eau.
3. Exprimer sa constante d'équilibre en fonction des concentrations des espèces mises en jeu.
4. Donner le diagramme de prédominance de HNO_2 et NO_2^- en fonction du pH.

Lors du dosage par conductimétrie de l'acide nitreux par de la soude concentrée, on observe, avant le point d'équivalence, une croissance quasi linéaire de la conductivité en fonction du volume de soude versé, puis, après l'équivalence, une autre variation linéaire plus importante que la précédente.

5. Écrire l'équation de la réaction de dosage.
6. Donner le lien entre la conductivité de la solution σ , les concentrations des ions présents en solution et leurs conductivités molaires ioniques.
7. Interpréter ces faits.
8. Écrire la demi-équation de transfert électronique et relation de Nernst correspondante pour le couple oxydo-réducteur $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2 (\text{g})$.

En présence d'eau le dioxyde d'azote peut se dismuter en ions nitrates, et en nitrites suivant la réaction



9. Équilibrer l'équation bilan de cette réaction de dismutation.
10. Exprimer sa constante de réaction K en fonction de la pression partielle, P_{NO_2} en bar, du dioxyde d'azote et des concentrations des espèces en solution aqueuse.
11. Calculer, à partir des données, la valeur de K à 25 °C.

Cette réaction est à l'origine de la formation des pluies acides. Une atmosphère de pression totale 1 bar, chargée en dioxyde d'azote, se trouve en équilibre avec une eau de $\text{pH} = 4$, l'acidité provenant de la réaction de dismutation de dans l'eau.

12. Déterminer la pression partielle, P_{NO_2} en bar, du dioxyde d'azote.
13. En déduire la fraction molaire, x_{NO_2} du dioxyde d'azote contenue dans l'atmosphère.