

DM9 : Thermodynamique, Chimie

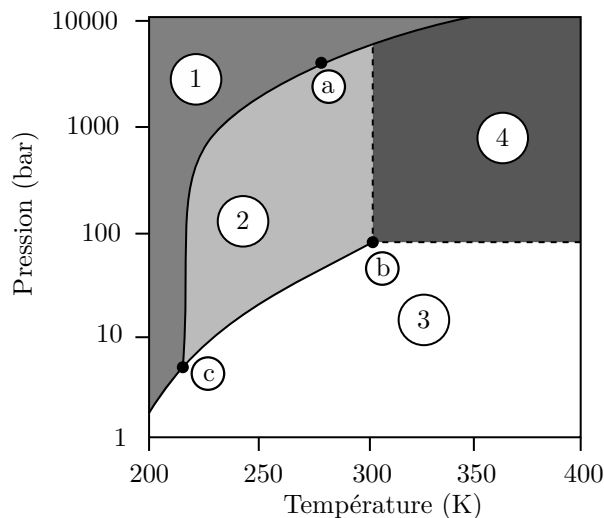
Exercice 1 : STOCKAGE DU CO₂

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.

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. 1:solide ; 2:liquide ; 3:gaz ; 4:supercritique.
2. Le point c est le point triple, les trois états solide, liquide et gaz coexistent. Le point b est le point critique, au-delà de ce point il n'y a plus de différence entre liquide et gaz.
3. À pression (1 bar) et température (300 K) ambiantes, le CO₂ se trouve dans la zone 3 il est donc gazeux. Il va donc se sublimer.
4. Pour que le CO₂ reste solide au fond d'une fosse océanique, la température étant de l'ordre de 280 K il faut que la pression soit d'au moins $P_{\min} = 4 \times 10^3 \text{ bar}$.
5. La profondeur minimale pour que le CO₂ reste solide est donnée par $h_s = \frac{P_{\min} - P(0)}{\rho g} \approx 40 \text{ km}$. C'est bien plus profond que la fosse la plus profonde sur Terre (environ 13 km). Le CO₂ ne pourra donc pas rester solide, au mieux il sera liquide.
6. Dans le modèle du gaz parfait, on considère que les particules du gaz sont ponctuelles et n'ont pas d'interactions à distance. Dans ces conditions on a $PV = nRT$.
7. On calcule le produit PV pour les différentes valeurs données, on obtient :

| | | | | | | |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P \text{ (bar)}$ | 0,804 | 0,868 | 0,968 | 1,060 | 1,130 | 1,179 |
| $V \text{ (m}^3\text{)}$ | 0,658 | 0,610 | 0,547 | 0,499 | 0,468 | 0,449 |
| $PV \text{ (kJ)}$ | 52,9 | 52,9 | 52,9 | 52,9 | 52,9 | 52,9 |

On observe que le produit PV ne dépend pas de la pression P , ces données sont compatibles avec le modèle du gaz parfait.

On donne ci-dessous le diagramme de Clapeyron et des données thermodynamiques relatives à CO₂.

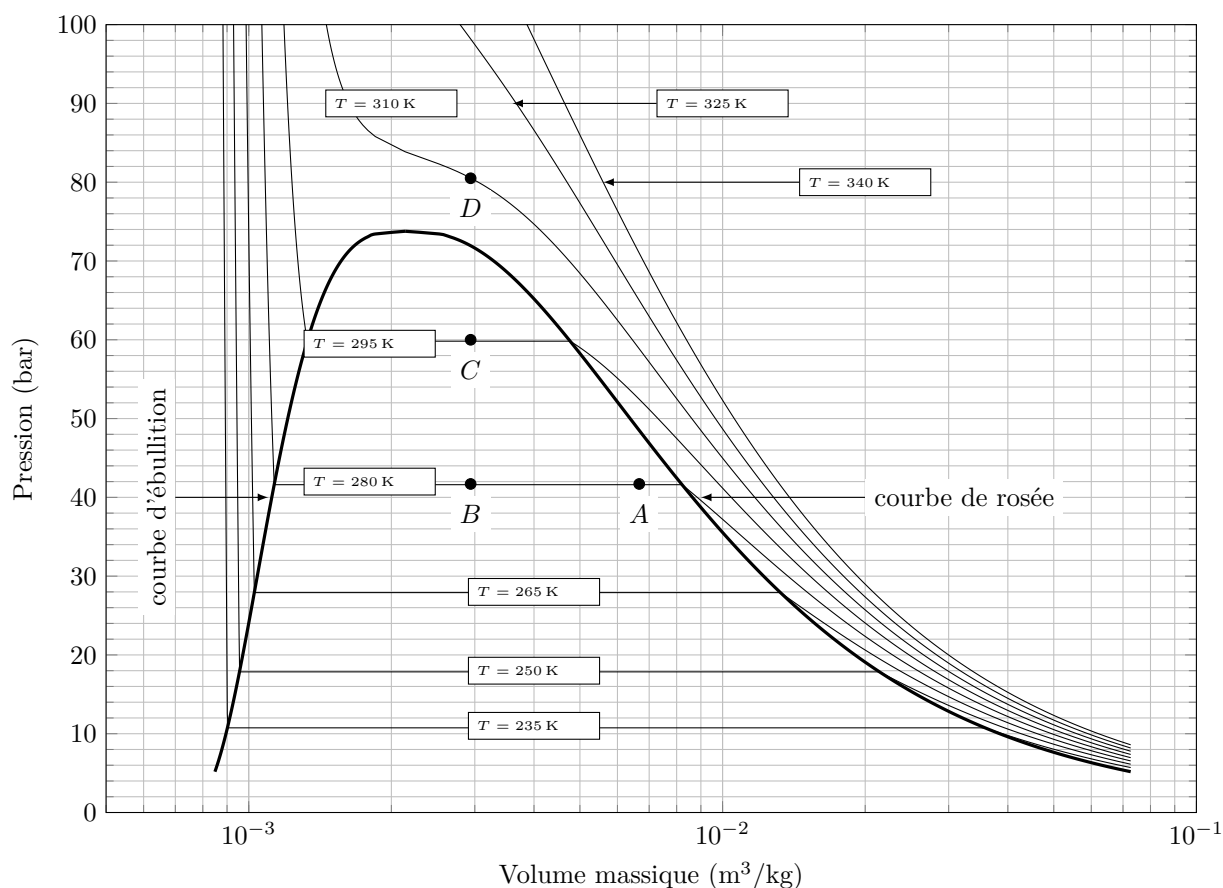


FIGURE 2 – Diagramme de Clapeyron du CO_2 . L'abscisse est logarithmique, sont représentées les isothermes pour les températures suivantes : 340 K, 325 K, 310 K, 280 K, 265 K, 250 K, 235 K

8. Voir diagramme.
9. Voir diagramme.
10. Sur les données thermodynamiques et sur le diagramme de Clapeyron, on observe qu'à 295 K et 59 bar, le volume massique du gaz n'est pas très différent de celui du liquide (il est moins de 4 fois plus grand). Il y a donc peu de chance pour que le gaz puisse être considéré comme parfait.
11. On peut calculer les coordonnées des points A, B, C et D sur le diagramme de Clapeyron. On a $n_0 = \frac{PV}{RT} \approx 404$ mol, la masse correspondante est donc $m = M_{\text{CO}_2} n_0 \approx 18$ kg.
12. Voir tableau ci-dessous.
13. La masse de vapeur est donnée par $m_v = m \frac{v - v_l}{v_g - v_l}$. Attention, l'échelle sur le graphique est logarithmique, on ne peut pas mesurer les distances graphiquement à la règle, il faut faire le calcul.
On obtient donc les données suivantes :

| Point | A | B | C | D |
|---|------|------|------|---------------|
| Température (K) | 280 | 280 | 295 | 310 |
| Volume (ℓ) | 120 | 53 | 53 | 53 |
| Volume massique ($10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$) | 6.67 | 2.94 | 2.94 | 2.94 |
| État | L+V | L+V | L+V | Supercritique |
| Pression (bar) | 41.9 | 41.9 | 59.5 | 79 |
| Masse de vapeur (kg) | 14.3 | 4.7 | 8.7 | – |

14. Entre A et B la pression est constante, le travail fourni pour comprimer le CO_2 est donc $W = -P(V_B - V_A)$. Avec $P = 41,9$ bar, $V_A = mv_A \approx 120 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ et $V_B = mv_B \approx 53 \times 10^{-3} \text{ m}^3$. On trouve $W \approx 281$ kJ

Exercice 2 : OXYDES D'AZOTE

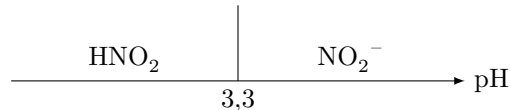
1. NO_3^- (+V), NO_2 (+IV), HNO_2 (+III), NO (+II).

2. $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$

3. La constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}[\text{NO}_2^-]_{\text{eq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{eq}}c^\circ} \quad (1)$$

4. On a le diagramme de prédominance suivant



5. L'équation de dosage est :



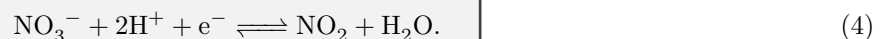
6. La conductivité de la solution est

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Na}^+}[\text{Na}^+] + \lambda_{\text{NO}_2^-}[\text{NO}_2^-] + \lambda_{\text{HO}^-}[\text{HO}^-] \quad (3)$$

7. Avant l'équivalence, l'augmentation de la conductivité est due à l'apparition de NO_2^- et de Na^+ en quantité égale. L'augmentation de la conductivité est une fonction affine de $[\text{Na}^+]$. Au voisinage de l'équivalence, le volume ne varie presque pas et donc la conductivité est une fonction affine de la quantité de soude versée.

Après l'équivalence, la quantité de matière de NO_2^- ne varie plus, mais celle de HO^- augmente avec la quantité de soude versée. Puisque $\lambda_{\text{HO}^-} > \lambda_{\text{NO}_2^-}$, la conductivité va augmenter plus qu'avant l'équivalence. Tant que le volume de soude versé est proche de l'équivalence, le volume de la solution peut être considéré comme constant et donc la conductivité est proportionnelle à la quantité de soude versée.

8. La demi-équation est :



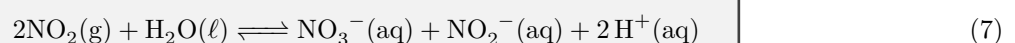
La formule de Nernst correspondante est :

$$E(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^2}{P_{\text{NO}_2}} \right) \quad (5)$$

9. La conservation des différents éléments et de la charge donne :

$$2 = \beta + \gamma \quad ; \quad 4 + \alpha = 3\beta + 2\gamma \quad ; \quad 2\alpha = \delta \quad ; \quad \beta + \gamma = \delta \quad \Rightarrow \quad \delta = 2; \alpha = 1; \beta = 1; \gamma = 1. \quad (6)$$

L'équation bilan est alors :



10. La constante d'équilibre de la réaction s'écrit

$$K = \frac{[\text{NO}_3^-(\text{aq})]_{\text{eq}}[\text{NO}_2^-(\text{aq})]_{\text{eq}}[\text{H}^+(\text{aq})]_{\text{eq}}^2 p^{\circ 2}}{P(\text{NO}_2)_{\text{eq}}^2 c^{\circ 4}} \quad (8)$$

11. L'autre demi-équation est :



dont la formule de Nernst est :

$$E(\text{NO}_2(\text{g})/\text{NO}_2^-(\text{aq})) = E^0(\text{NO}_2(\text{g})/\text{NO}_2^-(\text{aq})) + 0,06 \log \left(\frac{P_{\text{NO}_2}}{[\text{NO}_2^-(\text{aq})]} \right). \quad (10)$$

À l'équilibre thermodynamique :

$$E(\text{NO}_2/\text{NO}_2^-) = E(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) \Rightarrow E^0(\text{NO}_2/\text{NO}_2^-) - E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = 0,06 \log(K). \quad (11)$$

On trouve finalement

$$K = 10^{\frac{E^0(\text{NO}_2/\text{NO}_2^-) - E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2)}{0,06}} = 10^{\frac{0,02}{0,06}} = 2,15 \quad (12)$$

12. D'après l'équation de dismutation :

$$[\text{H}^+(\text{aq})] = 2[\text{NO}_2^-(\text{aq})] = 2[\text{NO}_3^-(\text{aq})] \quad \text{donc} \quad K = \frac{[\text{H}^+]^4 p^{\circ 2}}{4P_{\text{NO}_2}^2 c^{\circ 4}} \quad \text{et} \quad P_{\text{NO}_2} = p^{\circ} \frac{[\text{H}^+]^2}{2\sqrt{K} c^{\circ 2}}. \quad (13)$$

L'application numérique donne :

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{10^{-4 \times 2}}{2\sqrt{2,15}} = 3,4 \times 10^{-9} \text{ bar}. \quad (14)$$

13. La fraction molaire est donc :

$$x_{\text{NO}_2} = \frac{3,4 \times 10^{-9}}{1} = 3,4 \times 10^{-9}. \quad (15)$$