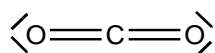


Corrigé : Partie à dominante chimie

Stockage et valorisation du dioxyde de carbone

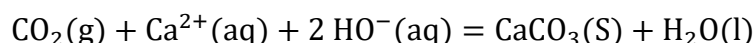
1. La molécule de CO₂ a une **géométrie linéaire**, de type AX₂ :



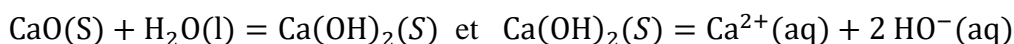
2. Equation modélisant la décomposition thermique du MgCO₃(s) :



Lorsque l'on fait barboter CO₂(g) dans de l'eau de chaux, on observe un trouble dû à la précipitation de CaCO₃(S). La réaction globale a pour équation :



3. On peut préparer de l'**eau de chaux** en mettant un léger excès de CaO(s) en suspension dans de l'eau : après agitation, on obtient alors du **lait de chaux** :



Par **filtration** du lait de chaux, on élimine Ca(OH)₂(S) et on obtient de l'**eau de chaux**, solution aqueuse limpide contenant les ions Ca²⁺(aq) et HO⁻(aq).

A – L'océan, une pompe à carbone

4.
$$K_{(1)}^{\circ} = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} \times P^{\circ}}{P_{\text{CO}_2, \text{eq}} \times C^{\circ}} \Rightarrow [\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} = \frac{K_{(1)}^{\circ} \times P_{\text{CO}_2, \text{eq}} \times C^{\circ}}{P^{\circ}} = 3,39 \times 10^{-2} \times 4,00 \times 10^{-4}$$

$$\Rightarrow [\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq}} = \mathbf{1,36 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}}$$

CO₂ est une molécule **apolaire** et **non protogène** (aprotique), tandis que l'eau pure est un solvant **polaire** et **protique**, d'où la faible solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau.

5.
$$\Delta_r H^{\circ}_{(1)} = \Delta_f H^{\circ}_{(\text{CO}_2(\text{aq}))} - \Delta_f H^{\circ}_{(\text{CO}_2(\text{g}))} = -413,8 + 393,5 = \mathbf{-20,3 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0}$$

 La transformation est **exothermique**.

D'après la loi de Van't Hoff, et en se plaçant dans l'approximation d'Ellingham :

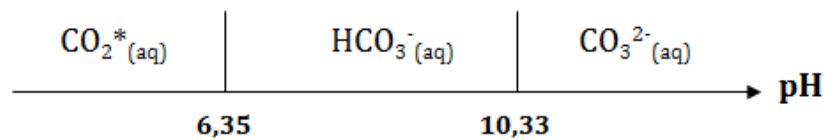
$$\frac{d \ln K_{(1)}^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta_r H^{\circ}_{(1)}}{RT^2}$$

Une élévation de température (dT > 0), à pression constante, implique dlnK₍₁₎[°] < 0. Le sens endothermique de la transformation est favorisé. La solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau diminue quand la température augmente. Les régions océaniques de l'Atlantique nord constituent donc un réservoir de carbone plus efficace que celles de l'hémisphère sud. La **capacité de stockage du CO₂ par les océans diminue donc avec la température**.

6. Selon les prévisions pour 2100, la concentration en $\text{CO}_2(\text{aq})$ dissous dans l'eau serait d'une valeur égale à $[\text{CO}_2(\text{aq})]_{\text{eq},2100} = 2,37 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$, supérieure à la valeur actuelle. Conformément à la loi de modération de Le Chatelier, une augmentation de la pression partielle en dioxyde de carbone, à température constante, entraîne un déplacement d'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz, soit dans le sens direct de l'équilibre de dissolution du dioxyde de carbone gazeux.
7. Le plancton végétal consomme du CO_2 pour sa croissance par **photosynthèse** selon la transformation d'équation : $n \text{ CO}_2 + n \text{ H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_2\text{O})_n + n \text{ O}_2$. La matière organique alors produite sert de nourriture aux espèces non photosynthétiques. Cette activité photosynthétique est donc un mécanisme efficace pour extraire le CO_2 de l'atmosphère et le transmettre aux organismes vivants. Les déchets produits par la mort de ces organismes représentent d'énormes masses de matière organique carbonée qui finissent par plonger au fond des océans et sédimentent. D'où le terme de « pompe biologique » à CO_2 .

B – Les récifs coralliens, premières victimes du CO_2 anthropique

8. Il faut tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques du CO_2^* , avec $\text{pK}_{\text{a}(1)} = -\log(K_{(2)}^\circ) = 6,35$ et $\text{pK}_{\text{a}(2)} = -\log(K_{(3)}^\circ) = 10,33$:



$$\text{pH} = 8,1 < \text{pK}_{\text{a}(2)} - 1 \Leftrightarrow \text{pK}_{\text{a}(2)} + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]}{[\text{HCO}_3^{-}(\text{aq})]} < \text{pK}_{\text{a}(2)} - 1$$

$$\Leftrightarrow \frac{[\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]}{[\text{HCO}_3^{-}(\text{aq})]} > 100 \text{ (Même raisonnement pour } \text{pH} > \text{pK}_{\text{a}(1)} + 1 \text{).}$$

A $\text{pH} = 8,1$, l'espèce majoritaire est l'ion $\text{HCO}_3^{-}(\text{aq})$.

9. Equation de dissolution du $\text{CaCO}_3(\text{s})$: $\text{CaCO}_3(\text{S}) = \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$

Le degré de saturation se définit comme : $\Omega = \frac{[\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] \times [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]}{K_s}$

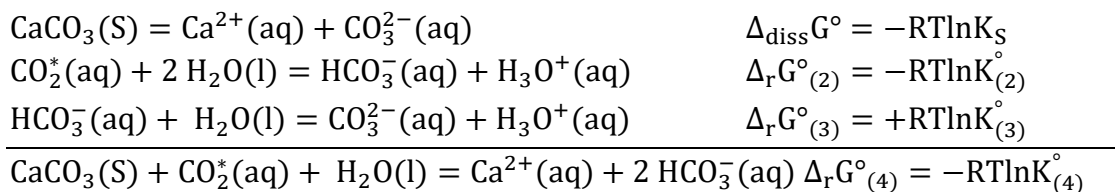
D'après le second principe de la thermodynamique, le critère d'évolution spontanée d'un système, à T et P constantes, s'écrit : $\Delta_r G(T) \times d\xi < 0$.

Avec $\Delta_r G(T) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K_s} = RT \ln \Omega$.

$d\xi > 0 \Leftrightarrow \Delta_r G(T) < 0$ soit $RT \ln \Omega < 0 \Leftrightarrow \Omega < 1$

On retrouve le critère d'évolution spontané dans le sens de dissolution du $\text{CaCO}_3(\text{s})$, $\Omega < 1$.

10. Equation modélisant la dissolution de $\text{CaCO}_3(\text{S})$ dans une eau saturée en $\text{CO}_2^*(\text{aq})$:



$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ_{(4)} &= \Delta_{\text{diss}}G^\circ + \Delta_r G^\circ_{(2)} + \Delta_r G^\circ_{(3)} \Leftrightarrow -RT\ln K_{(4)}^\circ \\ &= -RT\ln K_S - RT\ln K_{(2)}^\circ + RT\ln K_{(3)}^\circ \\ \Rightarrow K_{(4)}^\circ &= \frac{K_S \times K_{(2)}^\circ}{K_{(3)}^\circ} = \frac{4,96 \times 10^{-9} \times 4,47 \times 10^{-7}}{4,67 \times 10^{-11}} = 4,75 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 11. \quad 2 \times [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})]_{\text{eq}} &= [\text{HCO}_3^-(\text{aq})]_{\text{eq}} = 2x \Rightarrow K_{(4)}^\circ = \frac{4x^3}{[\text{CO}_2^*(\text{aq})]_{\text{eq}} \times (\text{C}^\circ)^2} \\ \Rightarrow x &= \left(\frac{K_{(4)}^\circ \times K_{(1)}^\circ \times P_{\text{CO}_2, \text{eq}} \times (\text{C}^\circ)^3}{4 \times P^\circ} \right)^{1/3} = 3,04 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log \left(\frac{K_{(2)}^\circ \times [\text{CO}_2^*(\text{aq})]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]_{\text{eq}}} \right) = 6,78$$

$$[\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})] = \frac{K_{(3)}^\circ \times [\text{HCO}_3^-(\text{aq})]_{\text{eq}} \times \text{C}^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{eq}}}$$

On trouve, pour $P_{\text{CO}_2, \text{eq}} = 7,00 \times 10^{-2} \text{ bar}$, soit $[\text{CO}_2^*(\text{aq})]_{\text{eq}} = 2,37 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$:

$$\text{pH} = 6,78$$

$$[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]_{\text{eq}} = 6,08 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

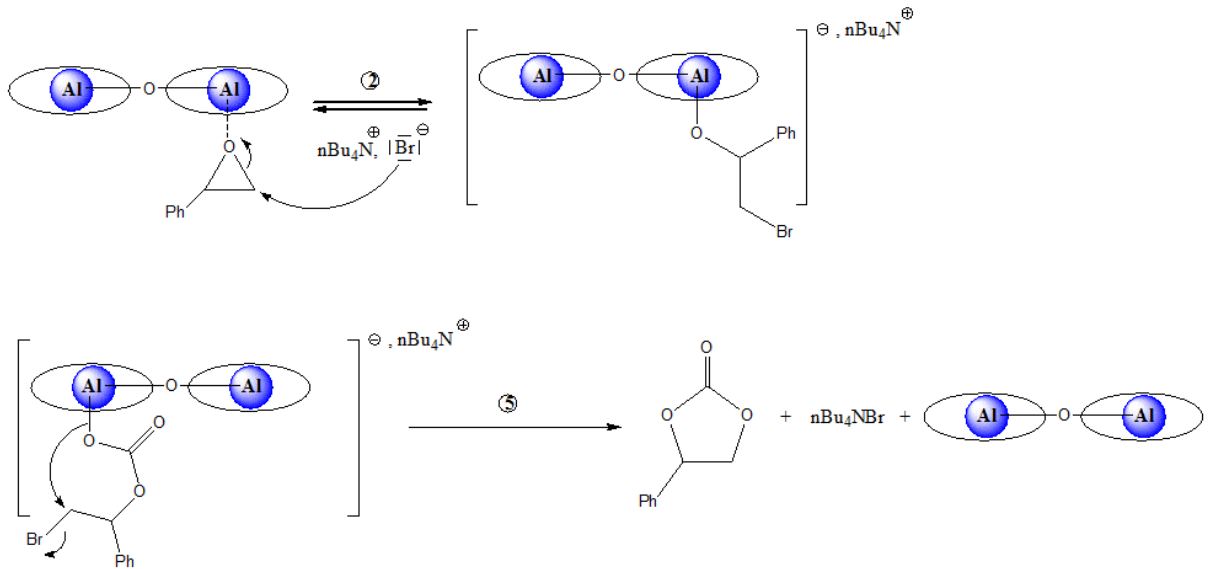
$$[\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})] = 1,71 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$$

Lorsque la pression partielle en dioxyde de carbone augmente, le pH diminue ainsi que la concentration en ions carbonate $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$. Ce qui induit une diminution du degré de saturation Ω et donc une remontée du niveau de l'horizon de saturation en $\text{CaCO}_3(\text{S})$.

C – Le CO_2 : véritable matière première pour la production de synthons C1

12. L'aluminium est au **nombre d'oxydation +III**. Le produit formé lors de l'étape ① est un adduit acide-base de Lewis, où le complexe bimétallique joue le rôle d'**acide de Lewis**.

13. Le mécanisme mis en jeu lors des étapes ② et ③ est une **$\text{S}_\text{N}2$** . Le co-catalyseur, $n\text{Bu}_4\text{NBr}$ joue le rôle de **nucléophile**.



14. $\ln([\text{époxyde}])$ varie linéairement avec le temps, ce qui implique un ordre partiel $a = 1$ par rapport à l'époxyde.

$$\text{En effet, } v = k_{\text{obs}}[\text{époxyde}]^1 = -\frac{d[\text{époxyde}]}{dt} \Rightarrow \int_{[\text{époxyde}]_0}^{[\text{époxyde}]_t} \frac{d[\text{époxyde}]}{[\text{époxyde}]} = -k_{\text{obs}} \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow \ln[\text{époxyde}] = -k_{\text{obs}}t - \ln[\text{époxyde}]_0$$

$$\text{De plus, } \ln k_{\text{obs}} = \ln k + \ln[\text{CO}_2] + \ln [[\text{Al}(\text{salen})_2\text{O}] + b \ln[n\text{Bu}_4\text{NBr}]]$$

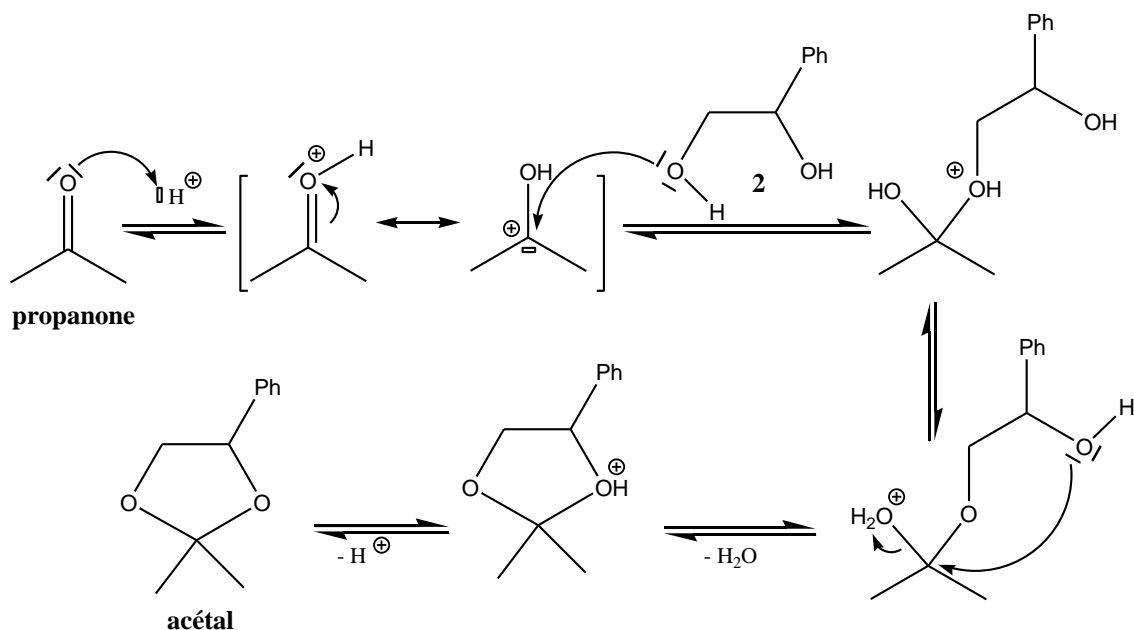
D'après l'équation de la droite $\ln k_{\text{obs}} = f(\ln[n\text{Bu}_4\text{NBr}])$ donnée **figure 2 document A3**, la pente a une valeur de 2. Donc l'ordre partiel par rapport au co-catalyseur $n\text{Bu}_4\text{NBr}$ est $b = 2$.

Or, d'après le mécanisme proposé document A2, une seule molécule de co-catalyseur est consommée. Les études cinétiques mettent donc en défaut le premier mécanisme proposé par M North et son équipe et révèlent que le co-catalyseur $n\text{Bu}_4\text{NBr}$ intervient dans une seconde étape élémentaire.

Remarque : Un second mécanisme a été proposé, au cours duquel une seconde molécule de $n\text{Bu}_4\text{NBr}$ est décomposée en tributylamine, qui permet d'activer le CO_2 avant son insertion dans le complexe.

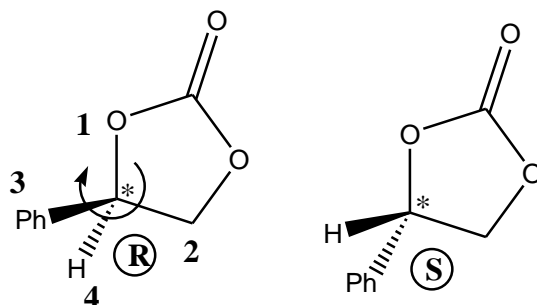
15. Le procédé de synthèse de carbonates cycliques, développé par M. North, se déroule dans des **conditions douces** (Température proche de l'ambiante, pression atmosphérique), selon un **procédé catalytique**, préféré aux procédés stœchiométriques. Il utilise une **source de carbone faiblement toxique**. Le procédé est sélectif et s'inscrit dans une démarche **d'économie d'atome** avec l'insertion du CO_2 dans un époxyde.

16. Mécanisme de la réaction de protection de la propanone par le glycol **2**, en présence d'un catalyseur acide :



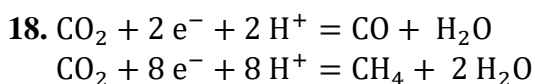
La fonction formée est un **acétal**.

17. Représentations de Cram des deux énantiomères du carbonate cyclique **1** :



Pour rendre la synthèse énantiosélective, il faut passer par des **intermédiaires diastéréoisomères**. Pour ce faire, le catalyseur doit être **chiral**.

Réduction électrocatalytique du CO₂ : Une nouvelle voie vers la production de carburant solaire



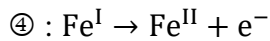
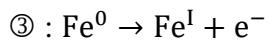
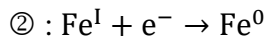
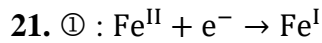
19. La vitesse de la réaction est définie par :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{dn_{\text{CO}_2}}{dt} = +\frac{dn_{\text{CO}}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn_{\text{e}^-}}{dt} = -\frac{1}{2F} \frac{dQ}{dt} = -\frac{i}{2F}$$

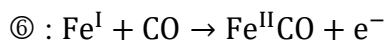
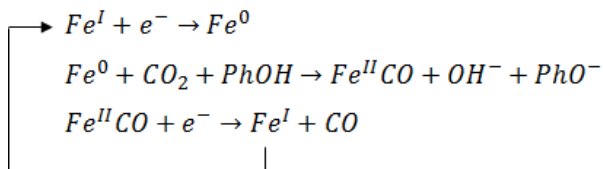
Cette équation montre que la vitesse de la réaction électrochimique est proportionnelle à l'intensité du courant.

Remarque : A la différence des réactions en solution, les réactions électrochimiques ont lieu à une interface entre deux milieux (électrode et électrolyte) ; En définissant la vitesse normalisée par unité de surface d'électrode A , on obtient : $v = -\frac{i}{2FA}$

20. Le **phénomène de diffusion** des espèces électro-actives à l'électrode est limitant dans la seconde partie des pics de réduction et d'oxydation. Il est à l'origine de la limitation du courant à une valeur seuil i_p ou i_{cat} .



⑤ :



Le **fer au nombre d'oxydation zéro** a une grande affinité avec CO_2 .