

Centrale MP 2007 – Epreuve de physique-chimie

Problème 1 : Analyseur de monoxyde de carbone

Partie I – Emetteur infrarouge

A- Régime stationnaire

- 1) On utilise la loi de déplacement de Wien : $\lambda_m \cdot T = 2898 \text{ K} \cdot \mu\text{m}$
 $T = 2898/4,7 = \underline{617 \text{ K}}$
- 2) On suppose ici qu'aucune chaleur n'est échangée avec l'extérieur (conduction, convection) et que le seul mode d'échange est le rayonnement. On a alors $\Delta U = R_r + W_e = (-\sigma T^4 \pi d + RI^2) \Delta t$ sur une longueur l de conducteur avec $R : \rho 4l/(\pi d^2)$. On néglige ici la puissance reçue de l'extérieur au vu de la différence de température. En régime permanent, $\Delta U = 0$.

On obtient alors $I = \pi \sqrt{\frac{d^3 \sigma T^4}{4\rho_0(1 + \alpha(T - T_0))}}$ (ou $I = \pi \sqrt{\frac{d^3 \sigma (T^4 - T_0^4)}{4\rho_0(1 + \alpha(T - T_0))}}$ en tenant compte de la différence de température).

A.N. : $I = 5,95 \text{ mA}$ ($5,79 \text{ mA}$ en tant compte de la différence de température)

- 3) a) La puissance rayonnée est égale à $0,8RI^2$. La nouvelle intensité est donc I divisée par $(0,8)^{1/2}$ pour obtenir le même résultat en rayonnement (même température). On trouve donc $I' = 6,66 \text{ mA}$ ($6,47 \text{ mA}$).
- b) Comme on l'a indiqué plus haut, il est possible, au vu des différences de température que des échanges thermiques (pertes pour le filament chaud) aient lieu par conduction dans les matériaux soutenant le filament et par convection autour de ce dernier.

B- Régime transitoire

- 1) Une tranche de longueur dx reçoit :

- $-h(\pi d)dx(T(x,t) - T_{\text{Gaz}})dt$ du gaz (par convection et rayonnement)
- $j(x,t)Sdt - j(x+dx,t)Sdt$ des parties en amont et en aval (par conduction)
- $(\rho dx/S)I^2dt$ par effet Joule

De plus $dU = \mu(Sdx)c_p dT$ et donc le premier principe donne :

$$\mu(Sdx)c_p dT = -h(\pi d)dx(T(x,t) - T_{\text{Gaz}})dt + j(x,t)Sdt - j(x+dx,t)Sdt + (\rho dx/S)I^2dt$$

d'où en simplifiant : $\mu S c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -h\pi d(T(x,t) - T_{\text{Gaz}}) - \frac{\partial j}{\partial x} S + \frac{\rho I^2}{S}$

Or $j(x,t) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$ d'après la loi de Fourier, d'où l'équation aux dérivées partielles :

$$\boxed{-\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \mu c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{h\Sigma}{LS}(T(x,t) - T_{\text{Gaz}}) + \frac{\rho_0 I^2}{S^2} [1 + \alpha(T(x,t) - T_0)]}$$

- 2) a) En ne tenant compte que de la conduction thermique (diffusion thermique), l'équation devient :

$$-\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \mu c_p \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad \text{dont on déduit : } \left| \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right| = \frac{\tau_d}{L^2} = \frac{\mu c_p}{\lambda} \Rightarrow \boxed{\tau_d = \mu c_p \frac{L^2}{\lambda} = \frac{L^2}{a}} = \underline{58,9 \text{ ms.}}$$

- b) En ne tenant compte que de la convection forcée, l'équation devient :

$$\mu c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{h\Sigma}{LS} (T(x,t) - T_{\text{Gaz}}) \text{ dont on déduit : } \boxed{\frac{T(x,t) - T_{\text{Gaz}}}{\frac{\partial T}{\partial t}} = \tau_c = \frac{\mu c_p LS}{h\Sigma} = \frac{\mu c_p d}{4h}}$$

c) $\tau_c = 0,45 \text{ ms} \ll \tau_d$. Le phénomène de convection forcée est plus rapide que celui de conduction (diffusion). Le terme dû à la diffusion est négligeable devant celui dû à la convection forcée, ce qui revient à négliger la dépendance de T avec x. $T(x,t) \cong T(t)$.

d) De ce qui précède, et en utilisant $\theta(t) = T(t) - T_{\text{Gaz}}$, on déduit :

$$\mu c_p \frac{d\theta}{dt} = -\frac{h\Sigma}{LS} \theta(t) + \frac{\rho_0 I^2}{S^2} [1 + \alpha(\theta(t) + T_{\text{Gaz}} - T_0)]$$

$$\text{soit } \boxed{\mu c_p LS \frac{d\theta}{dt} + \left(h\Sigma - \frac{\rho_0 \alpha LI^2}{S} \right) \theta(t) = \frac{\rho_0 LI^2}{S} [1 + \alpha(T_{\text{Gaz}} - T_0)]}$$

e) En posant $\tau = \frac{\mu c_p LS}{h\Sigma - \frac{\rho_0 \alpha LI^2}{S}}$ la constante de temps du système, on obtient la solution

$\theta(t) = Ae^{-t/\tau} + B$ où A et B sont des constantes (A dépend des conditions initiales et B des paramètres du problème).

Si $\tau < 0$, l'exponentielle est croissante et tend vers $+\infty$ quand t tend vers $+\infty$. Physiquement, une température ne peut augmenter infiniment, il y aura une saturation et le système est instable.

Si $\tau > 0$, l'exponentielle est décroissante et tend vers 0 quand t tend vers $+\infty$. Cette solution est tout à fait acceptable physiquement et le système est stable.

Le système est stable ssi $\tau > 0$, soit : $h\Sigma > \frac{\rho_0 \alpha LI^2}{S}$ donc $\boxed{I < I_C = \sqrt{\frac{h\Sigma S}{\rho_0 \alpha L}} = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{hd^3}{\rho_0 \alpha}} = 0,134 \text{ A}}$.

f) $I_C = 134 \text{ mA} \gg I' = 6,66 \text{ mA}$.

C- Raie d'absorption

1) a) Le moment d'inertie I est la somme des masses m_i des points constituant le solide multipliées par le carré de leur distance d_i à l'axe : $I = \sum m_i d_i^2$. Ici, $\boxed{I = m_A GA^2 + m_B GB^2}$.

b) Le calcul donne $\underline{I = 151.10^{-48} \text{ kg.m}^2}$.

2) a) L'énergie du photon émis $h\nu = hc/\lambda$ correspond à la différence des énergies entre les deux niveaux

$$h^2/(4\pi^2 I) \text{ et donc } \lambda_{10} = \frac{4c\pi^2 I}{h} = \underline{2,71 \text{ mm}}$$

b) Le même calcul conduit à à une énergie triple et donc une longueur d'onde divisée par trois :

$$\lambda_{20} = \frac{4c\pi^2 I}{3h} = \underline{902 \mu\text{m}}$$

c) Les deux résultats précédents ne permettent pas de retrouver les $4,70 \mu\text{m}$ attendus. Ces transitions ne conviennent pas. Il faudrait trouver deux valeurs de J telles que $\lambda_{JJ'} = 4,70 \mu\text{m}$. on aurait alors

$$J(J+1) - J'(J'+1) = \frac{8c\pi^2 I}{h\lambda} = 1151,2. \text{ Si l'aspect non entier du résultat peut être mis sur le compte des}$$

arrondis de valeurs numériques, la grandeur du résultat ne convient pas : on s'attend à une absorption à partir du niveau fondamental $J' = 0$ (principalement trouvé au repos) et l'état J. La grandeur du résultat indique alors l'absence de pic singulier à $4,70 \mu\text{m}$. On devrait avoir une absorption quasi continue dans cette zone. La rotation moléculaire ne permet donc pas d'expliquer cette absorption.

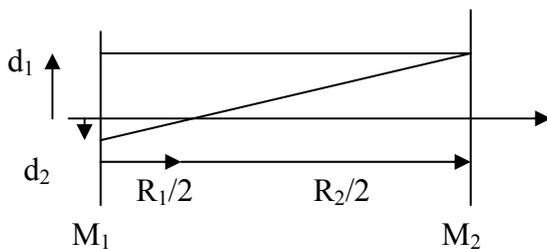
3) a) Le référentiel barycentrique R_b du système est le référentiel lié au centre d'inertie G et en translation par rapport au référentiel d'étude supposé galiléen. On supposera la molécule isolée, ce qui rend le référentiel R_b galiléen aussi. On utilise le principe fondamental de la dynamique (PFD) sur la particule réduite dans le référentiel galiléen. Sur l'axe de la molécule, il donne $\mu \ddot{x} = -kx$ et donc $\ddot{x} + \frac{k}{\mu}x = 0$ avec $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$, masse réduite. On obtient un oscillateur harmonique dont la pulsation ω vérifie $\omega^2 = k/\mu$.

b) On a alors $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 2\pi\nu = \frac{2\pi c}{\lambda}$ et donc $k = \frac{4\pi^2 c^2 \mu}{\lambda^2} = \frac{4\pi^2 c^2}{\lambda} \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} = \underline{1842 \text{ N.m}^{-1}}$.

Partie II – Cuve de mesure et principe

A) Cuve de mesure

- 1) a) et b) : document joint.
c) On compte 7 passages dans la cuve : on décrit donc au minimum 7 fois la longueur de la cuve, les rayons étant inclinés par rapport à l'axe.
- 2) Un aller-retour diminue la distance du point de contact du rayon sur le miroir M_1 d'un facteur 3 (rapport des distances focales ou des rayons : $d_2/d_1 = R_1/R_2 = 1/3$). On passe ainsi de 37,5 cm à 12,5 puis 4,17 et enfin 1,39 cm < 2,5 cm qui est le rayon de l'orifice pratiqué autour de S_2 . On a donc 4 réflexions sur M_1 et 3 sur M_2 : le rayon traverse 7 fois la cuve.



3) Après 7 réflexions, la transmission est de $R^7 = 0,959$ soit une perte de 4,1 %.

B) Principe de la mesure

- 1) La partie opaque permet de régler le zéro ; la partie remplie de CO permet d'étalonner et la partie vide de mesurer la teneur en CO dans l'air.
- 2) Le dispositif optique permet d'augmenter la distance parcourue dans l'air (ce qui augmente l'absorption et donc la précision de la mesure) en limitant l'encombrement.
- 3) Pour se débarrasser de l'eau atmosphérique, on peut refroidir l'air pour condenser la vapeur d'eau en eau liquide avant passage dans la cuve. On peut imaginer que l'air passe dans un échangeur en contact avec un fluide réfrigérant.

Partie III – Dispositif électronique

B- Comparateur instable

1) a) A $t=0$, C_3 est déchargé et $\varepsilon > 0$ donc $v_{S1} = V_{sat}$.

En reliant v_{+1} (tension de l'entrée non inverseuse de l'AO1) à v_{S1} (pont diviseur), on obtient :

$$v_{+1} = \frac{R_1}{R_1 + R_2} v_{S1} = \frac{R_1}{R_1 + R_2} V_{sat} .$$

Comme R_3 est parcouru par le même courant que C_3 et qui vaut (de droite à gauche) $C_3 \frac{dv_{C3}}{dt}$, la loi des mailles appliquée à la maille contenant R_3 et C_3 donne : $v_{C3} + R_3 C_3 \dot{v}_{C3} = v_{S1} = V_{sat}$ dont la solution est (grâce à la continuité de v_{C3} et de sa valeur nulle à $t=0$) : $v_{C3} = V_{sat} (1 - e^{-t/\tau})$.

La loi des mailles (appliquée à la maille contenant R_1 et C_3) donne: $V_{sat} (1 - e^{-t/\tau}) + \varepsilon = \frac{R_1}{R_1 + R_2} V_{sat}$.

Ceci est vrai tant que ε reste positif, donc s'arrête au temps t_1 tel que $\varepsilon=0$, càd $t_1 = \tau \ln \left(\frac{R_1 + R_2}{R_2} \right)$.

Ensuite $\varepsilon < 0$ donc $v_{S1} = -V_{sat}$. L'équation différentielle devient : $v_{C3} + R_3 C_3 \dot{v}_{C3} = -V_{sat}$ dont la

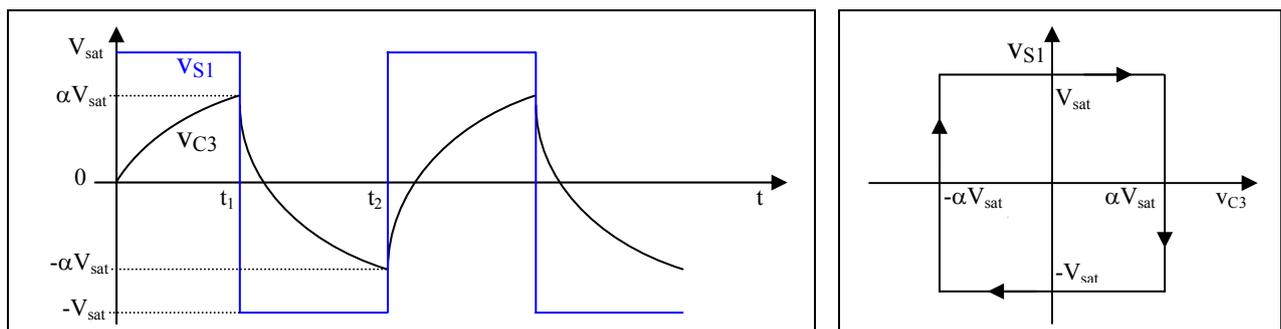
solution est (grâce à la continuité de v_{C3} en $t = t_1$) : $v_{C3} = V_{sat} \left(\frac{2R_1 + R_2}{R_2} e^{-t/\tau} - 1 \right)$. On a maintenant

ε qui vérifie $V_{sat} \left(\frac{2R_1 + R_2}{R_2} e^{-t/\tau} - 1 \right) + \varepsilon = -\frac{R_1}{R_1 + R_2} V_{sat}$ et donc $\varepsilon=0$ quand $t = t_2$ tel que

$t_2 = \tau \ln \left(\frac{(2R_1 + R_2)(R_1 + R_2)}{R_2^2} \right)$. Ensuite une phase semblable à la phase 1 recommence.

v_{S1} et v_{C3} sont bien périodiques de même période T .

b) Il est plus simple de commencer par tracer sur un même graphe v_{S1} et v_{C3} en fonction du temps.



2)a) On voit, d'après le graphe ci-dessus, que $T = 2(t_2 - t_1) = 2\tau \ln \left(\frac{2R_1 + R_2}{R_2} \right) = 2\tau \ln \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}$

b) $T = 64 \mu s$ et $f = 15625 \text{ Hz}$.

B- Amplification et filtration

1)a) Comme $v_e = v_{+2} = v_{-2}$ (tensions des entrées de l'AO2) et $v_{-2} = \frac{R_9}{R_8 + R_9} v_{S'}$ (pont diviseur), on

obtient : $\frac{v_{S'}}{v_e} = \frac{R_8 + R_9}{R_9}$.

b) Cet étage assure la fonction d'amplificateur de tension non inverseur.

2)a) Le théorème de Millmann appliqué au point A (entre R_5 et R_6) donne :

$$\frac{v_{S'}}{R_5} + v_{-3} (jC_{14}\omega) + \frac{v_{+3}}{R_6} = v_A \left(\frac{1}{R_5} + \frac{1}{R_6} + jC_{14}\omega \right)$$

et comme $v_{+3} = v_{-3} = v_S = v_A \frac{1}{R_6 + \frac{1}{jC_{16}\omega}}$ (pont diviseur),

on obtient pour $\frac{v_S}{v_{S'}}$ la formule demandée avec $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{R_5 R_6 C_{14} C_{16}}}$ et $m = \frac{R_5 + R_6}{2} \sqrt{\frac{C_{16}}{R_5 R_6 C_{14}}}$.

b) $m = 0,684$; $\omega_0 = 31099$ rad/s et $f_0 = 4949$ Hz.

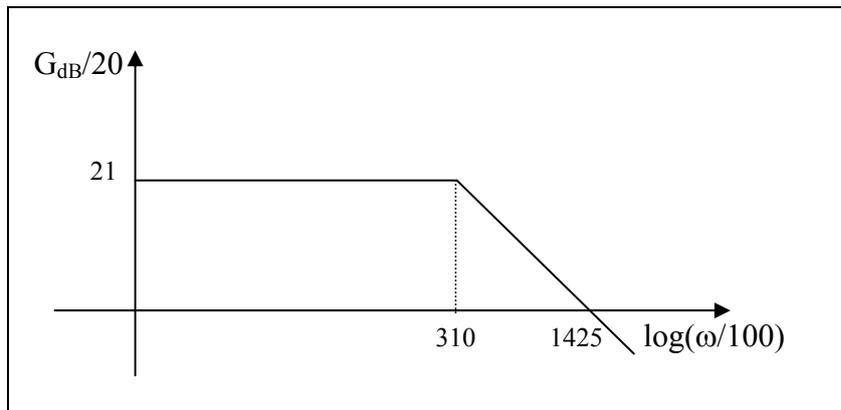
c) C'est un filtre passe-bas du second ordre.

$$3) a) G_{dB} = 20 \log \left| \frac{v_S}{v_{S'}} \right| + 20 \log \left| \frac{v_{S'}}{v_e} \right|.$$

$$\text{Or } 20 \log \left| \frac{v_S}{v_{S'}} \right| = 20 \log(21) ;$$

$$20 \log \left| \frac{v_{S'}}{v_e} \right| = 20 \log \frac{1}{1 + 2mj \frac{\omega}{\omega_0} - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2} = \begin{cases} 20 \log 1 = 0 & \text{si } \frac{\omega}{\omega_0} \ll 1 \\ 20 \log \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 & \text{si } \frac{\omega}{\omega_0} \gg 1 \end{cases}$$

On obtient donc en diagramme log-log la courbe suivante :



Les valeurs numériques indiquées sur les axes sont celles $|H|$ pour l'axe vertical et $\omega/100$ pour l'axe horizontal (c'est-à-dire se lisent sur les graduations du papier log-log).

b) Ce bloc filtre les pulsations supérieures à ω_0 et amplifie les autres, il convient bien.

Un harmonique est transmis si $100n\pi < \omega_0$ donc pour $n < \omega_0 / (100\pi) \cong 99$.

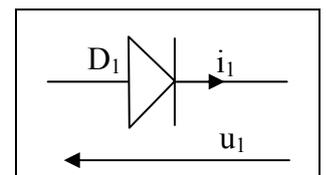
48 harmoniques sont transmis (si le filtre est supposé parfait).

C- Multiplicateur de Schenkler

1) a) On note i_1 (resp. i_2) le courant dans la diode D_1 (resp. D_2) et u_1 (resp. u_2) la tension à ses bornes orientés comme sur le dessin ci-contre.

A $t = 0$, C_4 et C_7 étant déchargés, v_{C4} et v_{C7} sont nulles et on a :

$u_1 + u_2 = 0$ et $E + u_2 = -E$, d'où $-u_1 = u_2 = -2E < 0$: D_2 bloquée et D_1 passante.

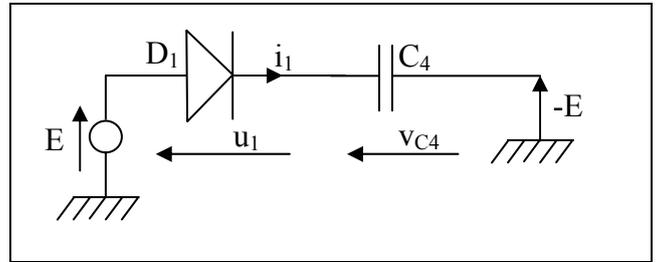


b) On peut alors déconnecter D_2 et C_7 (pas de courant dans cette branche) et le schéma équivalent est :

- $C_4 \dot{v}_{C4} = i_1 = I = \text{cte}$ et C_4 déchargé à $t = 0$, donc

$$v_{C4} = \frac{It}{C_4}$$

- $v_{C4} + u_1 = 2E \Rightarrow u_1 = 2E - \frac{It}{C_4}$



Or la phase 1 s'arrête quand $u_1=0$ donc pour $t = t_1 = \frac{2EC_4}{I} = 0,18 \text{ ms}$; on a aussi $v_{C4\text{max}} = \frac{It_1}{C_4} = 2E$.

2) a) Comme $U_{NM} = E$ et $v_{C4} = 2E$ on a : $E + 2E + u_1 = E \Rightarrow u_1 = -2E < 0$: D_1 bloquée.

A $t' = 0$ (nouvelle origine des temps) $v_{C7} = 0$ alors : $E + u_2 = 3E \Rightarrow u_2 = 2E > 0$: D_2 passante.

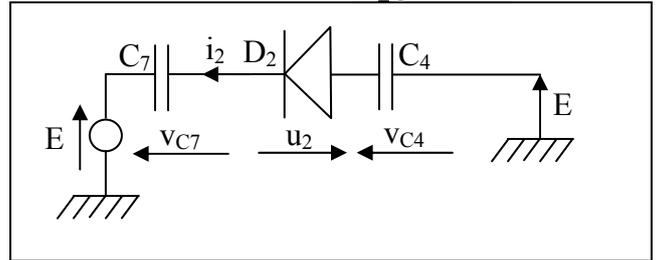
b) On peut maintenant déconnecter D_1 (pas de courant dans cette branche) et le schéma équivalent est :

$i_2 = -I$ (on prend pour I la valeur positive 15 mA).

- $C_7 \dot{v}_{C7} = C_4 \dot{v}_{C4} = -i_2 = I = \text{cte}$
et à $t' = 0$, $v_{C4} = 2E$ et $v_{C7} = 0$,

$$\text{donc } v_{C7} = -\frac{It'}{C_7} \text{ et } v_{C4} = \frac{I(t_1 - t')}{C_4}$$

- $u_2 = v_{C7} + v_{C4} \Rightarrow u_2 = I \left(\frac{t_1 - t'}{C_4} - \frac{t'}{C_7} \right)$



Or la phase 2 s'arrête quand $u_2=0$ donc pour $t' = t_2 = \frac{C_7}{C_4 + C_7} t_1 = 0,09 \text{ ms}$.

3) a) $E + v_{C7} = v_{FM} \Rightarrow v_{FM} \rightarrow 3E$.

b) Soit V_C la valeur commune de la tension aux bornes des condensateurs (orientée comme sur la figure 8). Comme ces tensions n'évoluent plus, les intensités traversant les condensateurs sont nulles et donc $i_1 = i_2 = i_3 = i_4 = i_5 = \dots$

Si $U_{NM} = -E$, on a : $E + V_C + u_2 - V_C = -E \Rightarrow u_2 = -2E < 0$: D_2 bloquée.

$$E - u_1 - V_C = -E \Rightarrow u_1 = 2E - V_C$$

Si $U_{NM} = +E$, on a : $E + V_C + u_2 - V_C = +E \Rightarrow u_2 = 0$: D_2 à la limite entre passante et bloquée.

$$E - u_1 - V_C = +E \Rightarrow u_1 = -V_C$$

On voit que $i_2 = 0$ (D_2 à la limite entre passante et bloquée ou bloquée) et donc i_1 aussi et D_1 est aussi bloquée ou à la limite entre passante et bloquée. Ainsi $u_1 \leq 0$.

$$u_1 = -V_C \Rightarrow V_C \geq 0 \text{ et } u_1 = 2E - V_C \Rightarrow V_C \geq 2E.$$

Comme $v_{C7} \rightarrow 2E$ alors $V_C = 2E$. Alors $v_{PM} = E + 3V_C = 7E$.

La tension de sortie est 7 fois plus grande que celle d'entrée, d'où le nom de multiplicateur.

Problème n°2 : Etude de quelques propriétés du carbone et de ses oxydes

Partie IV - Chimie structurale

A- Le carbone

1) a) On considère la réaction : $C_{\text{graphite}} \rightarrow C_{\text{diamant}}$ dont l'affinité dans les conditions normales est $A = \mu_{\text{graphite}} - \mu_{\text{diamant}} = \mu_{\text{graphite}}^\circ - \mu_{\text{diamant}}^\circ = -2,85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$: la réaction est donc totale d'un point de vue thermodynamique dans le sens inverse. C'est le graphite qui est la variété stable du carbone dans les conditions normales.

- b) Les structures étant extrêmement différentes, le réarrangement à l'échelle atomique demande une énergie considérable qui n'est pas disponible à la température ambiante : il y a un blocage de type cinétique. Le diamant peut donc être observé dans les conditions normales.
- 2) a) Un isotope est un représentant d'un élément chimique possédant un nombre donné de nucléon : il existe, par exemple deux isotopes principaux de l'uranium : 235 (fissile) et 238 (c'est leur nombre de masse ou nombre de nucléons) mais tous deux possèdent le même nombre de protons dans leur noyau (n° atomique $Z = 92$).
- b) Par définition $M(C12) = 12,0000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, et $M(C13) = 13,0000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Soit x la fraction molaire de carbone 13. $M(C) = x\cdot M(C13) + (1-x)\cdot M(C12)$ et donc $x = (M(C) - M(C12)) / (M(C13) - M(C12)) = 0,989$.
- Le carbone naturel contient 98,9% de C^{12} et 1,1% de C^{13} .

B- les oxydes de carbone

- 1) En utilisant la règle de Klechkovski, on obtient les structures électroniques : $1s^2 2s^2 2p^2$ pour le carbone et $1s^2 2s^2 2p^4$ pour l'oxygène.
- 2) On a donc les structures de Lewis pour les deux éléments : $\cdot \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}} \cdot$ et $\left| \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{O}} \right|$. On peut donc obtenir les structures de Lewis pour CO et CO₂ suivantes : $|C \equiv O|$ et $|\overline{O} = C = \overline{O}|$
- 3) Les doubles liaisons se repoussant au maximum autour de C, la molécule CO₂ est linéaire.
- 4) C et O portent des charges formelles – et + (respectivement) : la molécule CO est donc polarisée. CO₂ étant symétrique, elle ne peut être polarisée puisque les barycentres des charges + et – sont confondus.

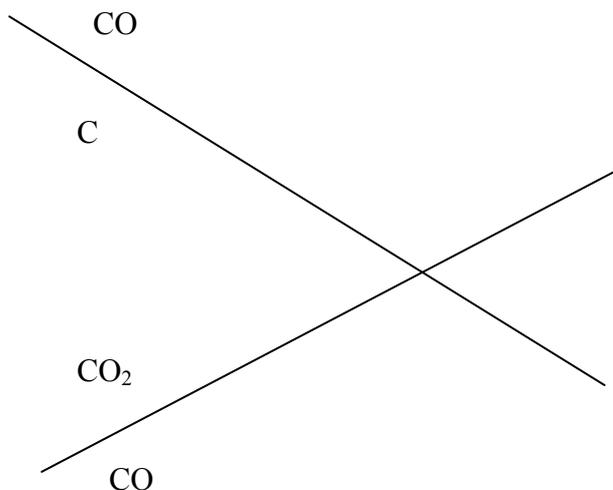
Partie V – Le carbone et ses oxydes

A- le diagramme d'Ellingham

- 1) L'approximation d'Ellingham consiste à négliger $\Delta_r C_p^\circ$ ce qui a pour conséquence d'avoir $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ constants lorsque la température évolue. $\Delta_r G^\circ$ évolue alors linéairement, hors changement d'état.
- 2) On définit $\Delta_r G$ par : $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$ ou ξ est l'avancement de la réaction et G l'enthalpie libre du système chimique considéré. $\Delta_r G^\circ$ est défini de même mais en prenant le système dans l'état standard, i.e. chaque composant à la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$ (pression standard) en tant que corps pur à la température de réaction T .
- 3) Les trois réactions s'écrivent : $C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$
 $2C_{(s)} + O_{2(g)} = 2CO_{(g)}$
 $2CO_{(g)} + O_{2(g)} = 2CO_{2(g)}$
- 4) La pente des diagrammes d'Ellingham est $-\Delta_r S^\circ$. On calcule donc cette quantité pour les trois réactions. $\Delta_r S_1^0 = S^0(CO_{2(g)}) - S^0(O_{2(g)}) - S^0(C_{(s)}) = 3J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
 $\Delta_r S_2^0 = 2S^0(CO_{(g)}) - S^0(O_{2(g)}) - 2S^0(C_{(s)}) = 178,8J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
 $\Delta_r S_3^0 = 2S^0(CO_{2(g)}) - S^0(O_{2(g)}) - 2S^0(CO_{(g)}) = -172,8J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
- On a donc la courbe a associée à 3 (pente positive), b à 1 (pente quasi nulle) et c à 2 (pente négative).
- 5) Les trois réactions ont $\Delta_r G^\circ < 0$. Elles sont donc fortement favorisées à ces températures ($A^\circ > 0$ favorise $A > 0$ et donc une réaction en sens direct).

B- Etude du diagramme

1) Les domaines d'existence des espèces oxydées sont au dessus des courbes. On constate donc que pour une température inférieure à celle du pont de croisement, l'oxyde CO du couple 2 n'a pas de domaine de prédominance commun avec le réducteur CO du couple 3 : CO réagit sur lui-même et se dismute en C et CO₂.



2) a) On a $\Delta_r G_4^\circ = \Delta_r H_4^\circ - T \Delta_r S_4^\circ$.

$\Delta_r H_4^\circ = \Delta_r H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) - 2\Delta_r H^\circ(\text{CO}_{(g)}) = -172,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{C}_{(s)}) + S^\circ(\text{CO}_{2(g)}) - 2S^\circ(\text{CO}_{(g)}) = -175,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. La température d'inversion T_i vérifie $\Delta_r H_4^\circ - T_i \Delta_r S_4^\circ = 0$ et donc $T_i = \Delta_r H_4^\circ / \Delta_r S_4^\circ = 980 \text{ K}$.

b) La réaction (4) est obtenue par $[(3)-(2)]/2$. On a donc $\Delta_r G_4^\circ = (\Delta_r G_3^\circ - T \Delta_r G_2^\circ) / 2 = 0$ au point de concours des droites d'Ellingham. Il est bien obtenu à $T = 980 \text{ K}$ ce qui confirme le résultat précédent.

c) On a la réaction : $2\text{CO}_{(g)} = \text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \quad K^\circ$

On effectue un bilan : (i)

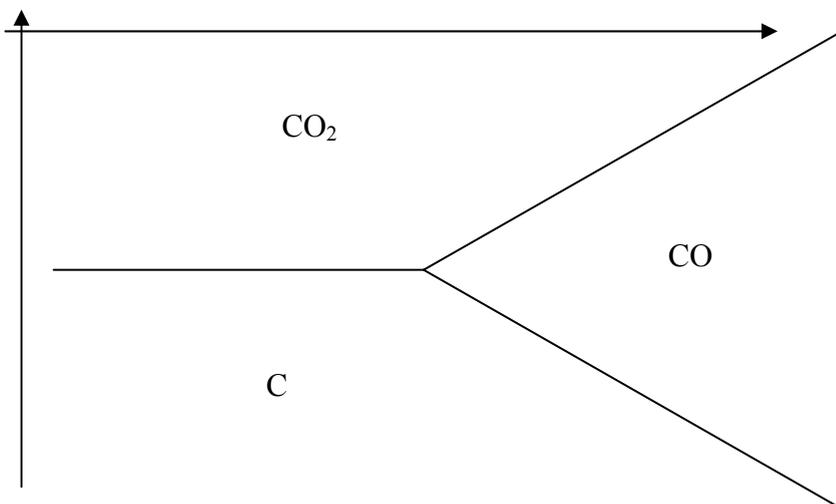
n_0	0	0	
Equilibre	$n_0 - 2x$	x	x

 soit $n_{\text{gaz}} = n_0 - x$

L'équilibre est obtenu pour $K^\circ = \frac{P_{\text{CO}_2} P^\circ}{P_{\text{CO}}^2} = \frac{x(n_0 - x) P^\circ}{(n_0 - 2x)^2 P} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 6,57 \cdot 10^8$ avec $P = P^\circ$.

La réaction est totale, comme on l'attendait. x est donc voisin de 1 ce qui donne $K^\circ = \frac{1 \cdot 1}{(n_0 - 2x)^2} = 6,57 \cdot 10^8$ soit $n_0 - 2x = 1 / (6,57 \cdot 10^8) = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$ de CO restant pour 1 mol de carbone et une mol de CO₂.

3) On obtient l'allure suivante pour le diagramme d'Ellingham :

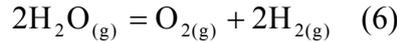


C- Elimination du monoxyde de carbone des effluents gazeux.

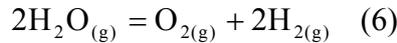
- 1) a) On utilise $K^\circ = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$: $d(\ln K^\circ) = d\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT = \frac{dK^\circ}{K^\circ}$ en passant aux variations (elles sont faibles ce qui permet de linéariser) : $\frac{\Delta K^\circ}{K^\circ} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \Delta T$ et donc

$$\Delta_r H^\circ = \frac{\Delta K^\circ}{K^\circ} \frac{RT^2}{\Delta T} = -36,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- b) En utilisant les enthalpies standard de formation (loi de Hess), on trouve $\Delta_r H^\circ = -40,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 298 K. Les deux résultats sont donc compatibles (ordres de grandeur identiques) bien que différents. La différence de température ($\Delta_r C_p^\circ$ non nul) peut expliquer la différence.
- 2) a) On a les deux réactions :



On fait un bilan pour la première réaction en introduisant α , le taux de dissociation :



(i)

n	0	0	
(équilibre)	$n(1-\alpha)$	$n\alpha/2$	$n\alpha$

 avec $n_{\text{gaz}} = n(1+\alpha/2)$

$$K_6^\circ = \alpha^3 / [2(1-\alpha)^2(1+\alpha/2)] P/P^\circ = 7,26 \cdot 10^{-10}$$

On procède de même pour la réaction (7) et on aboutit à la même expression qui donne :

$$K_7^\circ = 5,05 \cdot 10^{-9}$$

- b) La réaction (5) étant obtenue par [(6)-(7)]/2, on a $K_5^\circ = (K_6^\circ/K_7^\circ)^{1/2} = 0,379$.

3) a)
$$K_5^\circ = \frac{1}{4} \frac{(1-x(\text{CO})(1+r))^2}{rx(\text{CO})^2}$$

- b) On doit introduire les réactifs en proportions stoechiométriques pour que la fraction molaire de CO_2 obtenue à l'équilibre soit maximale.

- 4) a) On effectue un bilan et on répond par là en partie à la question suivante. L'avancement étant de 9,9 mol et la quantité de H_2O initiale étant n, on aboutit à
- 0,1 mol de CO
 - 39,9 mol de CO_2
 - 40 mol de N_2
 - 9,9 mol de H_2
 - n-9,9 mol de H_2O

On utilise alors la constante d'équilibre de la réaction : $K_5^\circ = \frac{n(\text{CO}_2)n(\text{H}_2)}{n(\text{CO})n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{39,9 * 9,9}{0,1 * (n-9,9)}$ ce qui

permet d'obtenir $n = \frac{39,9 * 9,9}{0,1 * K_5^\circ} + 9,9 = 10457,2 \text{ mol}$! C'est une énorme quantité d'eau par rapport

aux quantités de CO traitées : ce procédé est donc peu rentable.

- b) On reprend ce qui précède avec la valeur de n trouvée :
- 0,1 mol de CO
 - 39,9 mol de CO_2
 - 40 mol de N_2
 - 9,9 mol de H_2
 - 10 417 mol de H_2O

On utilise ensuite $p(a) = x(a) P = n(a)/(n+80) P$ pour obtenir les pressions partielles de chaque constituant à l'équilibre. On obtient :

- 0,95 Pa pour CO
- 380 Pa pour CO_2
- 381 Pa pour N_2
- 94 Pa pour H_2
- 0,99 bar pour H_2O

Partie VI – Propriétés du CO₂ en solution aqueuse.

A- Solubilité de CO₂ dans l'eau pure

1) Le texte donne $\text{CO}_{2(g)} = \text{CO}_{2(\text{aqueux})}$ $k_{\text{CO}_2} = 3,33 \cdot 10^{-2} = [\text{CO}_{2(\text{aq})}]P^\circ / (C^\circ P_{\text{CO}_2})$.

Bilan : (i) n_0 0
(équilibre) $n_0 - n$ n avec $[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = n/V_e$ où V_e est le volume d'eau d'un litre et $P_{\text{CO}_2} = (n_0 - n)RT / V_g$ où V_g est le volume du gaz égal à $n_0 RT / P_{\text{CO}_2i}$. Finalement $k_{\text{CO}_2} = n n_0 P^\circ / ((n_0 - n) V_e C^\circ P_{\text{CO}_2i})$ ce qui conduit à $n = n_0 (1 + n_0 P^\circ / (C^\circ k_{\text{CO}_2} V_e P_{\text{CO}_2i}))^{-1} = 9,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

2) On étudie l'équilibre : $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $K_{a1} = 10^{-6,3}$.

Bilan : (i) n excès 0 0
(équilibre) $n - x$ excès x x avec $K_{a1} = x^2 / ((n - x) C^\circ V_e)$
Au regard de la constante, la réaction est peu avancée : $n - x$ est proche de n et donc $x = (K_{a1} n V_e)^{1/2} = 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

On a donc $\text{pH} = 4,2$; $h = [\text{HCO}_3^-] = 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ce qui justifie l'approximation faite puisque l'équilibre est à peine déplacé.

3) On a donc éliminé $9,1 \cdot 10^{-3} / 0,1 = 9,1 \cdot 10^{-2}$ soit 9,1% du CO₂ ce qui est faible.

B- Solubilité en milieu acide

1) La conservation du carbone donne : $n_0 = n_{\text{CO}_2\text{gaz}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{HCO}_3^-} + n_{\text{CO}_3^{2-}}$.

2) La loi des gaz parfaits donne : $P_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2\text{gaz}} RT / V_g$ et initialement, on a $P_1 = n_0 RT / V_g$.

On a donc $P_{\text{CO}_2} = P_1 n_{\text{CO}_2\text{gaz}} / n_0$.

3) a) On utilise la constante de la réaction du A)1) : $k_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_{2(\text{aq})}] P^\circ / C^\circ P_{\text{CO}_2}$.

On utilise la relation précédente et $[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = n_{\text{CO}_2} / V_0$. On obtient : $k_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{V_0} \frac{P^\circ}{C^\circ} \frac{n_0}{n_{\text{CO}_2\text{gaz}} P_1}$ soit

$$n_{\text{CO}_2} = k_{\text{CO}_2} \frac{C^\circ}{P^\circ} \frac{n_{\text{CO}_2\text{gaz}} P_1}{n_0} V_0. \text{ On identifie alors } \alpha \text{ à : } \alpha = k_{\text{CO}_2} \frac{C^\circ}{P^\circ} \frac{P_1}{n_0} V_0.$$

b) On utilise la constante de première acidité $k_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] h}{[\text{CO}_2] C^\circ}$ qui permet d'obtenir

$$n_{\text{HCO}_3^-} = [\text{HCO}_3^-] V_0 = k_{a1} \frac{C^\circ}{h} [\text{CO}_2] V_0 = k_{a1} \frac{C^\circ}{h} V_0 \alpha n_{\text{CO}_2\text{gaz}}. \text{ On identifie alors } \beta = k_{a1} \frac{C^\circ}{h} V_0 \alpha.$$

c) On utilise la constante de deuxième acidité $k_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] h}{[\text{HCO}_3^-] C^\circ}$ qui permet d'obtenir

$$n_{\text{CO}_3^{2-}} = [\text{CO}_3^{2-}] V_0 = k_{a2} \frac{C^\circ}{h} [\text{HCO}_3^-] V_0 = k_{a2} \frac{C^\circ}{h} \beta n_{\text{CO}_2\text{gaz}}.$$

$$\text{On identifie alors } \gamma = k_{a2} \frac{C^\circ}{h} \beta = k_{a1} k_{a2} \frac{C_0^2}{h^2} V_0 \alpha.$$

4) a) En utilisant la conservation de la matière et les expressions précédentes, on obtient :

$$n_0 = n_{\text{CO}_2\text{gaz}} (1 + \alpha + \beta + \gamma).$$

b) On trouve par application numérique : $\alpha = 0,0999$; $\beta = 50 \cdot 100$; $\gamma = 2 \cdot 500 \cdot 000$. On remarque que $\alpha \ll \beta \ll \gamma$ ce qui est normal puisqu'en milieu très basique c'est l'espèce CO_3^{2-} puis HCO_3^- qui dominant : ces espèces représentent l'essentiel du carbone dissout (c'est ce qui fait l'efficacité de la méthode).

c) En utilisant la relation du a), on trouve $n_{\text{CO}_2\text{gaz}} = 3,91 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$.

d) En comparant aux 0,1 mol de départ, on observe un taux d'élimination du CO₂ de $1 - 3,9 \cdot 10^{-7}$ c'est-à-dire de quasiment 100% : on voit l'efficacité de la méthode proposée.