

**L'énoncé de cette épreuve comporte 6 pages.
L'usage de la calculatrice est autorisé**

On veillera à une présentation claire et soignée des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les **références** des questions abordées.

Dans les applications numériques, une attention particulière sera prêtée au nombre de chiffres significatifs à utiliser pour afficher les résultats. La valeur numérique de toute grandeur doit être accompagnée de son unité.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Le carbone

Le carbone est très abondant dans l'univers. Il est présent sur Terre à l'état de corps simple (charbon et diamants), de composés inorganiques (CO_2) et de composés organiques (biomasse, pétrole et gaz naturel). Cet élément est indispensable à la vie organique sur Terre. Cependant, le dioxyde de carbone est fortement responsable de l'effet de serre. En effet, depuis la révolution industrielle, l'Homme ne cesse d'accroître sa consommation en combustibles fossiles et de répandre de grandes quantités de dioxyde de carbone dans l'atmosphère. C'est la raison pour laquelle les scientifiques cherchent à élaborer des méthodes pour réduire son émission ou pour le stocker afin de le recycler.

Le sujet est constitué de quatre parties largement indépendantes.

Données numériques :

- Numéros atomiques du carbone C et de l'oxygène O : $Z_C = 6$; $Z_O = 8$.
- Rayon de l'atome de carbone : $r = 8 \times 10^{-11} \text{ m}$.
- Masses molaires : du carbone $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$, d'oxygène $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ et d'hydrogène $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Masse volumique de l'eau : $\rho(\text{eau}) = 1000 \text{ g.L}^{-1}$.
- Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$.
- Enthalpies standards de formation et entropies standards à 298 K :

Composés	$CO_2(g)$	$Mg_2SiO_4(s)$	$MgCO_3(s)$	$SiO_2(s)$
$\Delta_f H^0 (kJ.mol^{-1})$	-394	-2170	-1090	-905
$S_m^0 (J.mol^{-1}.K^{-1})$	214	95,0	65,5	43,4

- Constantes d'acidité des couples de l'acide carbonique à 298 K :

$$pK_{a1}(H_2CO_3/HCO_3^-) = 6,3 ; pK_{a2}(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3.$$

1^{ère} partie

Structures atomique et moléculaire

(Note : 4/20)

- 1.1. Donner la configuration électronique du carbone dans son état fondamental. Indiquer quels sont les électrons de la couche de valence.
- 1.2. Dans quelle colonne et dans quelle ligne du tableau périodique trouve-t-on le carbone ?
- 1.3. Donner la configuration électronique de l'atome d'oxygène dans son état fondamental. Indiquer quels sont les électrons de la couche de valence.
- 1.4. En respectant la valence de chacun des atomes de carbone et d'oxygène, donner la représentation de LEWIS de la molécule de dioxyde de carbone de formule moléculaire CO_2 .
- 1.5. Quelle est la géométrie de la molécule de CO_2 ? Justifier.

2^{ème} partie

Variétés allotropiques du carbone

Le carbone solide existe dans la nature sous plusieurs variétés allotropiques. Les plus connues sont le graphite et le diamant.

2.1. Structure cristalline du Carbone diamant

Dans la structure diamant, les atomes de carbone forment une structure cubique à faces centrées avec la moitié des sites tétraédriques occupés. Chaque atome de carbone est lié à ses proches voisins par une liaison covalente.

- 2.1.1. Représenter la maille cristalline du carbone diamant.
- 2.1.2. Définir et calculer la coordinence et le nombre d'atomes par maille.
- 2.1.3. Montrer que, dans la structure diamant, le paramètre de maille a et le rayon r d'un atome de carbone sont liés par la relation : $r = \frac{a\sqrt{3}}{8}$.
- 2.1.4. En déduire la compacité du diamant. Calculer sa valeur numérique.
- 2.1.5. Calculer la masse volumique du diamant.

2.2. Etude de l'équilibre diamant-graphite

On étudie l'équilibre :



Les enthalpies standards de formation, les entropies standards et les volumes molaires donnés ci-dessous sont considérés comme indépendants de la température. On suppose, en plus, que les solides sont incompressibles.

	$\Delta_f H^0 (kJ.mol^{-1})$	$S^0 (J.mol^{-1}.K^{-1})$	$V_m (m^3.mol^{-1})$
Carbone graphite	0	5,68	$5,310.10^{-6}$
Carbone diamant	1,89	2,42	$3,416.10^{-6}$

2.2.1. Calculer l'enthalpie libre de la réaction (1) dans les conditions normales ($T = 298\text{ K}$, $P = P^0 = 1\text{ bar}$). En déduire laquelle de ces deux formes cristallines est stable dans les conditions normales.

2.2.2. Peut-on réaliser l'équilibre chimique (1) sous la pression $P^0 = 1\text{ bar}$ par une modification de température ? Montrer que, quelle que soit la température, le graphite est la variété thermodynamiquement stable du carbone sous une pression de 1 bar.

2.2.3. Comment peut-on expliquer que la variété de carbone instable thermodynamiquement ne se transforme pas spontanément en la variété stable et puisse tout-de-même être observée dans la nature ?

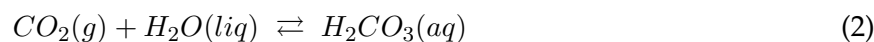
2.2.4. Sous quelle pression minimale doit-on opérer à 298 K pour préparer du carbone diamant ? Commenter.

3^{ème} partie

Le dioxyde de carbone en solution aqueuse

3.1. Dissolution du dioxyde de carbone gazeux dans l'eau

La dissolution du dioxyde de carbone gazeux dans l'eau donne l'acide carbonique H_2CO_3 . On s'intéresse à l'étude de l'équilibre chimique suivant :



Sa constante d'équilibre est $K_2 = 2,5 \times 10^{-2}$ à 298 K. La pression sera exprimée en bar et les concentrations molaires en $mol.L^{-1}$. Dans les deux questions suivantes, le caractère diacide de l'acide carbonique H_2CO_3 n'est pas pris en compte.

3.1.1. Ecrire l'expression de la concentration molaire de l'acide carbonique $[H_2CO_3(aq)]$ en fonction de la pression partielle du dioxyde de carbone gazeux P_{CO_2} et de la constante d'équilibre K_2 .

3.1.2. On donne $P_{CO_2} = 4 \times 10^{-4}\text{ bar}$, calculer la concentration molaire en dioxyde de carbone dissous dans l'eau à 298 K.

3.1.3. Définir la solubilité d'une espèce chimique.

Le dioxyde de carbone possède des propriétés acides qu'on prendra en compte pour étudier l'influence du pH sur sa solubilité dans l'eau à 298 K.

3.1.4. Montrer que la solubilité du dioxyde de carbone peut se mettre sous la forme :

$$s = a.P_{CO_2} \left(1 + \frac{b}{[H_3O^+]} + \frac{c}{[H_3O^+]^2} \right)$$

Exprimer les constantes a , b et c en fonction de K_2 et des constantes d'acidité de l'acide carbonique K_{a1} et K_{a2} .

3.1.5. Tracer le diagramme de prédominance acido-basique relatif aux espèces $H_2CO_3(aq)$, $HCO_3^-(aq)$ et $CO_3^{2-}(aq)$. On considère qu'une substance A prédomine par rapport à une substance B en solution si $[A] > [B]$.

3.1.6. Etablir dans chaque domaine de prédominance, l'expression de $\log(s)$ en fonction du pH, de P_{CO_2} , K_2 , K_{a1} et K_{a2} .

3.1.7. Tracer l'allure de la courbe $\log(s) = f(pH)$.

3.1.8. Dans quel domaine de pH, la solubilité s du dioxyde de carbone gazeux est-elle la plus grande ?

On considère une solution aqueuse dont le pH est fixé à 8,3 (eau de mer) et la pression partielle en dioxyde de carbone P_{CO_2} fixée à $4,0 \times 10^{-4} \text{ bar}$ (dioxyde de carbone atmosphérique).

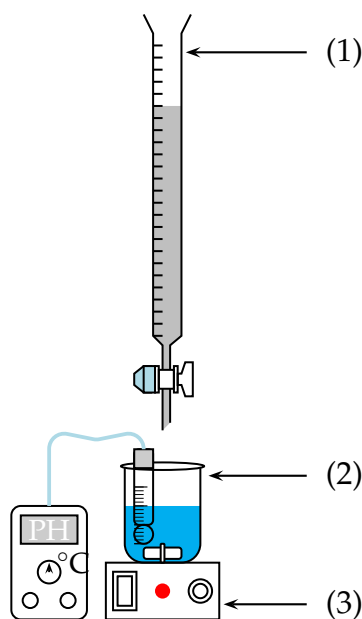
3.1.9. Déterminer la valeur de la solubilité s , exprimée en mol.L^{-1} , du dioxyde de carbone atmosphérique dans l'eau de mer.

3.2. Dosage de l'ion hydrogénocarbonate dans une eau minérale

Le bicarbonate (ou ion hydrogénocarbonate HCO_3^-) dans l'eau provient de la dissolution du gaz carbonique CO_2 dans les sources naturelles. Plus il y en a, plus l'eau est gazeuse. Le bicarbonate facilite la digestion et aide à réguler le pH du sang.

Pour déterminer la concentration en ion hydrogénocarbonate dans une eau minérale, on réalise le dosage par pH-métrie de $50,0 \text{ mL}$ de cette eau à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique (H_3O^+ , Cl^-) de concentration molaire $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le schéma du dispositif expérimental pour réaliser ce dosage est représenté sur la figure ci-dessous.



3.2.1. Donner les noms des objets (1), (2) et (3).

3.2.2. Par quel instrument doit-on mesurer le volume de 50 mL d'eau à doser ?

Lors de l'expérience, on a relevé qu'initialement le pH est $pH_0 = 7,4$ et qu'à l'équivalence, on a $pH_{eq} = 4,4$. A l'équivalence, le volume versé de la solution titrante est $V_{eq} = 14,4 \text{ mL}$.

3.2.3. Ecrire l'équation de la réaction de dosage. Justifier.

3.2.4. Déterminer l'expression de la constante d'équilibre de la réaction de dosage en fonction des données du problème.

3.2.5. Calculer la valeur numérique de la constante d'équilibre de la réaction de dosage. Commenter.

3.2.6. Déterminer la concentration molaire de l'ion hydrogénocarbonate dans l'eau minérale dosée.

3.2.7. On donne, pour les indicateurs colorés suivants, les zones de virage et les couleurs des formes acides et basiques.

Indicateur	Zone de virage	Teinte acide	Teinte basique
Hélianthine	3,2 - 4,4	Rouge	Jaune
Bleu de bromothymol	6,0 - 7,6	Jaune	Bleu
Vert de bromocrésol	3,8 - 5,4	Jaune	Bleu

3.2.7.1. Comment doit-on choisir et utiliser un indicateur coloré pour un dosage acido-basique ?

3.2.7.2. Quel est, dans la liste ci-dessus, l'indicateur coloré qui convient au dosage étudié ?

4^{ème} partie

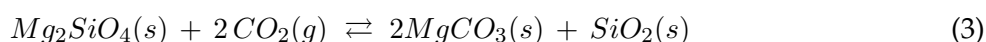
Transformer le dioxyde de carbone en pierre

Les scientifiques ont établi le lien entre l'augmentation de la teneur en dioxyde de carbone dans l'atmosphère et l'augmentation de la température terrestre moyenne. Pour faire face au défi du changement climatique, diverses solutions de stockage du dioxyde de carbone sont actuellement explorées. Parmi celles-ci, la capture et le stockage géologique du CO_2 apparaît comme une option prometteuse. Il s'agit de stocker les résidus industriels riche en dioxyde de carbone dans des roches basaltiques. Ces roches, présentant des propriétés basiques, piègent le CO_2 sous forme de carbonate de calcium ou de magnésium. Le dioxyde de carbone gazeux se transforme ainsi en pierre. Cette technique, connue sous le nom de procédé *CarbFix*, a été mise au point en Islande.

Dans toute cette partie, on modélise les roches basaltiques par la forstérite Mg_2SiO_4 .

4.1. Stockage géologique à sec du dioxyde de carbone

Pour le piéger dans la roche basaltique, le dioxyde de carbone est injecté sous haute pression dans des couches rocheuses situées entre 400 m et 800 m de profondeur où la température est de $30^\circ C$ à $80^\circ C$. La réaction (3) qui modélise la transformation chimique qui se produit a pour équation bilan :



On suppose que les enthalpies standards de formation et les entropies standards sont indépendantes de la température.

4.1.1. Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction (3).

4.1.2. Calculer la constante d'équilibre K de la réaction (3) à $80^\circ C$ (353 K).

4.1.3. Rappeler la loi de van't Hoff, puis étudier l'effet de la température sur la thermodynamique de la réaction (3).

4.1.4. Déterminer la pression partielle en CO_2 minimale que doit avoir le gaz injecté pour que la fixation sous forme de carbonate de magnésium puisse se faire à $80^\circ C$.

Pour étudier la réaction (3) expérimentalement, on se place dans une enceinte de volume $V = 10 L$ fixé initialement vide. On introduit un excès de forstérite $Mg_2SiO_4(s)$, du dioxyde de

carbone $CO_2(g)$ tel que la pression partielle initiale en $CO_2(g)$ soit de 25 bars. L'enceinte est en contact avec un thermostat assurant que la température soit maintenue constante à 353 K. On peut considérer que le volume et la température de l'enceinte sont fixes alors que la pression évolue au fur et à mesure que la transformation chimique se produit.

4.1.5. Calculer le nombre de moles de $CO_2(g)$ introduites initialement dans l'enceinte.

4.1.6. Calculer le pourcentage de $CO_2(g)$ fixé sous forme de carbonate de magnésium une fois l'équilibre thermodynamique atteint.

4.2. Utilisation de l'eau dans le stockage géologique du dioxyde de carbone

Au lieu de l'utiliser directement, le CO_2 capturé est dissous sous pression dans l'eau pour former une solution d'acide carbonique $H_2CO_2(aq)$ (voir réaction (2)). Cette solution est injectée dans les roches basaltiques entre 400 m et 500 m de profondeur. Le contact entre la solution et ces roches entraîne leur dissolution partielle et libèrent ainsi des ions $Mg^{2+}(aq)$ et $Ca^{2+}(aq)$. Ces ions réagissent avec l'ion carbonate $CO_3^{2-}(aq)$ pour former du carbonate de calcium $CaCO_3(s)$ ou de magnésium $MgCO_3(s)$. Le dioxyde de carbone est ainsi capturé sous forme de carbonates sous terre.

Dans le procédé CarbFix, l'eau et le dioxyde de carbone gazeux sont injectés dans la cavité rocheuse, sous pression 25 bar et à une température comprise entre $20^\circ C$ et $30^\circ C$. Le débit en masse d'eau liquide est de $1800 g.s^{-1}$ et le débit en masse de dioxyde de carbone gazeux est de $70 g.s^{-1}$. On suppose que l'intégralité du dioxyde de carbone gazeux injecté est dissous dans l'eau. On appelle S la solution aqueuse obtenue. On suppose que l'ajout de dioxyde de carbone gazeux à l'eau ne fait pas varier le volume du liquide.

4.2.1. Déterminer la concentration molaire C_S de la solution S d'acide carbonique.

On prendra par la suite : $C_S = 0,88 mol.L^{-1}$. On ne tient compte que de la première acidité de l'acide carbonique.

4.2.2. Déterminer la composition molaire de la solution S à l'équilibre. En déduire le pH de cette solution. Commenter.

4.2.3. Justifier la nécessité d'utilisation de l'eau dans le procédé de stockage géologique du dioxyde de carbone. Voyez-vous un inconvénient de ce procédé ?

FIN DE L'ÉPREUVE