EXERCICE 1 Valorisation du dioxyde de carbone dans les cimenteries (9 points)

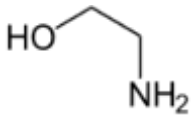
Le principe de la valorisation consiste à considérer le CO_2 comme une matière première. Le CO_2 est capté à la sortie des fumées industrielles, comme celles produites dans les cimenteries, et exploité pour réaliser des produits commercialement rentables. Chercheurs et industriels fondent beaucoup d'espoir sur la production de méthanol, un produit à haute valeur énergétique.

D'après *planete-energies.com*

Cet exercice s'intéresse tout d'abord au captage du dioxyde de carbone par l'éthanolamine, puis au contrôle qualité d'une solution d'éthanolamine et enfin à l'utilisation possible du dioxyde de carbone capté dans la production de méthanol.

Données pour tout l'exercice :

- Masse molaire de la molécule d'éthanolamine : $M(C_2H_7NO) = 61{,}0\ g{\cdot}mol^{-1}$;
- Densité des solutions aqueuses d'éthanolamine : $d = 1{,}0$;
- Masse volumique de l'eau : $\rho_{eau} = 1{,}00\ g{\cdot}mL^{-1}$;
- Couple acide-base de l'éthanolamine : $C_2H_8NO^+(aq)$ / $C_2H_7NO(aq)$;
- $pK_A(C_2H_8NO^+ / C_2H_7NO) = 9{,}5$;
- $Ke = \dfrac{[H_3O^+]\cdot[HO^-]}{(c_0)^2} = 1{,}0\text{x}10^{-14}$ avec $c° = 1\ mol{\cdot}L^{-1}$;
- Formule topologique de la molécule d'éthanolamine :



1. Captage de la molécule de dioxyde de carbone par la molécule d'éthanolamine

Pour réduire ses émissions, l'industrie cimentière cherche à capter le dioxyde de carbone produit par ses usines. Le procédé chimique le plus couramment utilisé est le lavage aux amines. Ce procédé permet d'isoler le CO_2 présent dans les gaz de combustion libérés lors de fabrication du ciment.

Le lavage aux amines repose sur une réaction acido-basique entre le dioxyde de carbone et une solution aqueuse contenant environ 20 % en masse d'éthanolamine, une base faible.

Cette transformation est non-totale.

Q.1. Reproduire, sur la copie, la formule topologique de la molécule d'éthanolamine. Entourer les groupes caractéristiques de la molécule puis nommer les familles fonctionnelles associées.

On considère un volume V = 1,0 L d'une solution d'éthanolamine à 20 % en masse.

Q.2. Vérifier que la valeur de la concentration en quantité de matière C de la solution aqueuse d'éthanolamine à 20 % est de 3,3 mol·L^{-1}.

La mesure du pH de la solution donne pH = 11.

Q.3. Représenter le diagramme de prédominance du couple acide-base de l'éthanolamine.

Q.4. Préciser, en justifiant, sous quelle forme acide ou basique est présente l'éthanolamine dans la solution.

L'éthanolamine réagit avec l'eau selon l'équation de réaction suivante :

$$C_2H_7NO\ (aq) + H_2O\ (\ell) \rightleftharpoons C_2H_8NO^+\ (aq) + HO^-\ (aq)$$

Q.5. Donner l'expression du taux d'avancement τ de la réaction étudiée en fonction de l'avancement final x_f et de l'avancement maximal x_{max}.

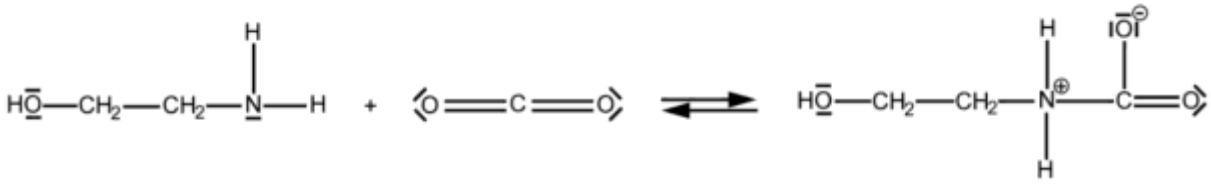
Q.6. Exprimer l'avancement maximal x_{max} en fonction de C et V. Le candidat pourra s'appuyer, si besoin, sur un tableau d'avancement.

Q.7. Montrer que le taux d'avancement τ peut s'exprimer : $\tau = \dfrac{K_e \cdot c^0}{C \cdot 10^{-pH}}$.

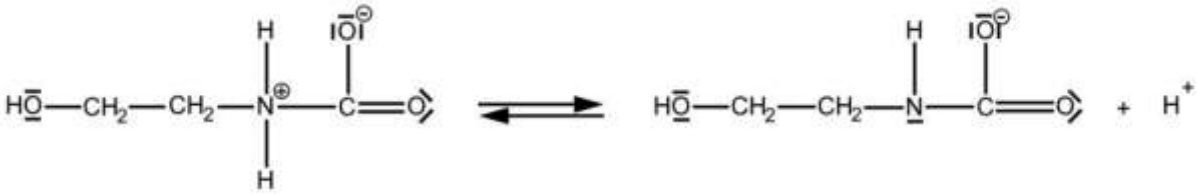
Q.8. Calculer la valeur du taux d'avancement τ et la commenter par rapport à la force de la base.

On s'intéresse à une partie du mécanisme réactionnel de la réaction de captage du dioxyde de carbone par l'éthanolamine dont les premières étapes sont données ci-dessous :

étape 1 :



étape 2 :



Q.9. Identifier un intermédiaire réactionnel en justifiant la réponse.

Q.10. Recopier l'étape 1 et représenter par des flèches courbes le déplacement d'électrons. Justifier leur sens.

2. Contrôle qualité d'une solution d'éthanolamine

L'éthanolamine peut s'altérer au fil du temps, entraînant une diminution progressive de sa concentration. Un technicien souhaite s'assurer que la solution aqueuse S d'éthanolamine dont il dispose peut être utilisée pour le captage du dioxyde de carbone. Pour cela, il réalise un titrage pH-métrique.

La solution S est préalablement diluée 50 fois. La solution obtenue est notée S_{50}.

Q.11. Choisir le matériel qui permet de préparer 250,0 mL de solution S_{50} à partir de la solution S en justifiant la verrerie choisie.

Verrerie à disposition :

- Béchers : 50 mL, 100 mL, 250 mL ;
- Pipettes jaugées : 5,0 mL, 10,0 mL, 20,0 mL ;
- Pipettes graduées : 5,0 mL, 10,0 mL ;
- Éprouvettes graduées : 20 mL, 100 mL, 250 mL ;
- Fioles jaugées : 50,0 mL, 100,0 mL, 250,0 mL.

Le technicien dose par titrage avec suivi pH-métrique un volume V_B = 25,0 mL de solution diluée S_{50}.
La solution titrante est de l'acide chlorhydrique de concentration C_A = 0,10 mol·L^{-1}. La figure 1 ci-dessous présente l'évolution du pH du milieu réactionnel en fonction du volume versé de solution titrante.

L'équation de la réaction modélisant la transformation observée durant le dosage par titrage est :

$$C_2H_7NO\ (aq) + H_3O^+\ (aq) \rightarrow C_2H_8NO^+\ (aq) + H_2O\ (\ell)$$

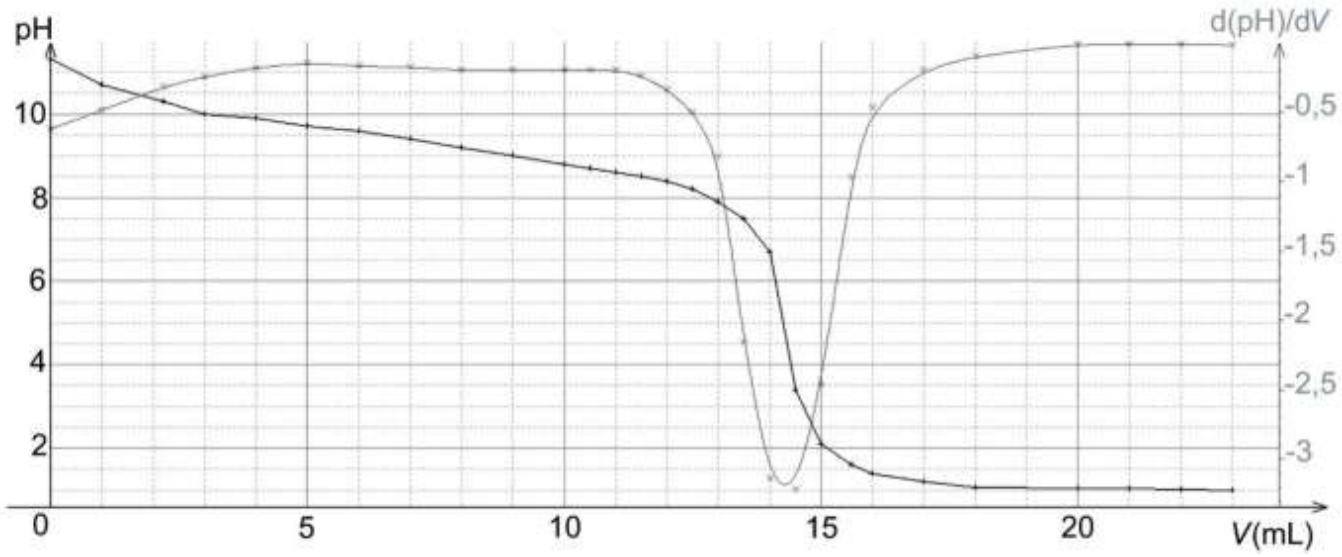


Figure 1 – Courbe de suivi pH-métrique du titrage de la solution S_{50}

Q.12. Définir l'équivalence d'un titrage.

Q.13. Déterminer, à partir de la courbe de titrage, le volume VE de solution titrante versé à l'équivalence. Expliquer la méthode employée.

Q.14. En déduire la valeur du titre massique en éthanolamine, en %, de la solution S.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

La concentration en éthanolamine influence l'efficacité du captage / une concentration trop faible réduit la performance, une concentration trop élevée accroît les risques de corrosion des équipements.

Titre massique en éthanolamine	15 %	20 %	25 %	30 %
Efficacité de captation du CO_2	Faible	Bonne	Bonne à très bonne	Très bonne
Tolérance à la corrosion des équipements	Très bonne	Acceptable	Risques accrus	Très mauvaise

D'après *Wang N., Wang D., Krook-Riekkola A., Ji X. (2023). MEA-based CO_2 capture. Front. Energy Res., 11:1230743 (doi.org/10.3389/fenrg.2023.1230743)*

Q.15. Commenter le résultat en discutant la possibilité d'utiliser cette solution d'éthanolamine pour capter le dioxyde de carbone.

2. Production de méthanol à partir du dioxyde de carbone capté

Le méthanol (CH_3OH) peut être obtenu par réaction entre le dioxyde de carbone et le dihydrogène ; il se forme également de l'eau. La transformation est totale.

Q.16. Écrire l'équation de la réaction modélisant la formation du méthanol.

En France, le projet EDF-Hynovi prévoit la fabrication de 200 000 tonnes de méthanol de synthèse par an à partir du CO_2 d'une cimenterie. La quantité de dihydrogène nécessaire est de 37 500 tonnes. Pour produire le dihydrogène, l'usine prévoit d'utiliser des électrolyseurs dont la puissance totale est de 330 MW. L'énergie nécessaire à la production d'un kilogramme de dihydrogène est de 55 kW·h.

Q.17. Déterminer la durée nécessaire à la production des 37 500 tonnes de dihydrogène.

Q.18. En déduire si la puissance des électrolyseurs est suffisante pour la production attendue.