

I Monoxyde et dioxyde d'azote

En consommant du kérosène, les moteurs d'avions entraînent le rejet de nombreux polluants parmi lesquels les monoxyde d'azote NO et dioxyde d'azote NO₂, regroupés sous l'appellation NO_x. Ces composés sont responsables d'une augmentation de la production d'ozone O₃, gaz à effet de serre, dans la basse atmosphère.

Le monoxyde d'azote NO est obtenu par oxydation du diazote N₂ à haute température lors de la phase de combustion, modélisée par l'équation de réaction



- 1 La réaction se produit dans l'air. Rappeler la fraction molaire du diazote et du dioxygène dans l'air.

Réponse

$$x(\text{N}_2) = 0,8 \text{ et } x(\text{O}_2) = 0,2$$



- 2 Faire le tableau d'avancement de la réaction. On notera n_0 la quantité de matière initiale en O₂.

Réponse

Équation		N ₂	+	O ₂	→	2NO	$n_{\text{tot,gaz}}$
Initial	$\xi = 0$	$4n_0$		n_0		0	$5n_0$
Interm.	ξ	$4n_0 - \xi$		$n_0 - \xi$		2ξ	$5n_0$
Final	$\xi = \xi_f$	$4n_0 - \xi_f$		$n_0 - \xi_f$		$0 + 2\xi_f$	$5n_0$

$$\begin{array}{rcccl}
 & \text{N}_2 & + & \text{O}_2 & = & 2\text{NO} & | & n_{\text{tot}} \\
 t = 0 & 4n_0 & & n_0 & & 0 & | & 5n_0 \\
 t_{eq} & 4n_0 - \xi_{eq} & & n_0 - \xi_{eq} & & 2\xi_{eq} & | & 5n_0 \\
 & \approx 4n_0 & & \approx n_0 & & & &
 \end{array}$$



- 3 En faisant une hypothèse sur l'avancement à l'équilibre, évaluer la fraction molaire de monoxyde d'azote NO présente à l'équilibre dans de l'air chauffé à 1450 K.

Réponse

Comme $K_1^0 \ll 1$, on peut supposer la réaction faiblement avancée, soit $\xi_{eq} \ll n_0$.

D'après la loi d'action de masse,

$$\begin{aligned}
 K_1^0 &= \frac{P(\text{NO})_{eq}^2}{P(\text{N}_2)_{eq}P(\text{O}_2)_{eq}} \\
 &= \frac{x(\text{NO})_{eq}^2}{x(\text{N}_2)_{eq}x(\text{O}_2)_{eq}}
 \end{aligned}$$

On en déduit

$$x(\text{NO}) = \sqrt{K_1^0 x(\text{N}_2)_{eq} x(\text{O}_2)_{eq}} \approx \sqrt{K_1^0 x(\text{N}_2)_0 x(\text{O}_2)_0} = \frac{2}{5} \sqrt{K_1^0}$$

AN : $x(\text{NO}) = 9,8 \times 10^{-4} \ll 1$

On vérifie bien que $x(\text{NO}) \ll 1$, donc que $\xi_{eq} \ll n_0$. L'hypothèse d'une réaction faiblement avancée est justifiée.



Dans un deuxième temps, il y a production de dioxyde d'azote NO₂ à partir du monoxyde d'azote NO, modélisée par l'équation de réaction



La figure C0.1 fournit pour cette réaction les résultats d'une étude cinétique réalisée à 400 K, où v représente la dérivée temporelle de l'avancement volumique de la réaction. Les concentrations initiales utilisées dans cette étude sont

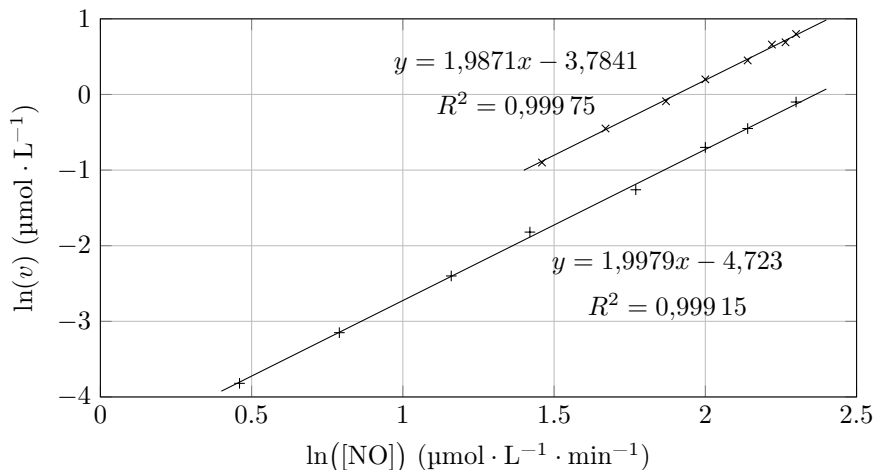


FIGURE C0.1

- ◇ expérience 1 (tracé avec ×) : $[\text{O}_2]_0 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NO}]_0 = 10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NO}_2]_0 = 0$;
- ◇ expérience 2 (tracé avec +) : $[\text{O}_2]_0 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NO}]_0 = 10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NO}_2]_0 = 0$.

4 La réaction peut-elle être considérée comme quasi-totale à cette température ?

Réponse

Oui car $K_2^0 \gg 1$.



5 Utiliser les résultats précédents pour proposer une loi de vitesse pour la réaction. Déterminer la valeur numérique de la constante de vitesse à la température considérée. La forme obtenue pour la loi de vitesse était-elle prévisible ?

Réponse

Chacune des études cinétiques est réalisée avec une concentration initiale de O_2 largement supérieure à la concentration initiale de NO , on peut faire l'hypothèse d'une concentration en dioxygène O_2 constante durant les expériences, ce qui permet d'étudier la cinétique par rapport au monoxyde d'azote NO .

C'est la méthode de dégénérescence de l'ordre.

Le logarithme de la vitesse en fonction de la concentration $[\text{NO}]$ est une droite de pente voisine de 2. On peut proposer un ordre partiel 2 par rapport à NO : $v = k([\text{O}_2]) \times [\text{NO}]^2$.

Si la réaction présente un ordre α par rapport à $[\text{O}_2] = [\text{O}_2]_0$ constant au cours de l'expérience, on peut écrire $v = k[\text{O}_2]^\alpha [\text{NO}]^2$, soit pour une même concentration $[\text{N}_2]$ et deux concentrations différentes en dioxygène :

$$\ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) = \alpha \ln\left(\frac{[\text{O}_2]_{02}}{[\text{O}_2]_{01}}\right)$$

Les deux droites expérimentales sont parallèles, ce qui confirme l'indépendance du rapport v_2/v_1 vis à vis de la concentration $[\text{O}_2]$, et en considérant les ordonnées à l'origine données par les régressions linéaires

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)}{\ln\left(\frac{[\text{O}_2]_{02}}{[\text{O}_2]_{01}}\right)} = \frac{-4,723 + 3,7841}{\ln(2/5)} = 1,02 \approx 1$$

Les résultats sont compatibles avec l'hypothèse d'une cinétique d'ordre partiel 1 par rapport au dioxygène, et on peut écrire

$$v = k[\text{O}_2] \cdot [\text{NO}]^2$$

Chacune des deux expériences permet de déterminer une constante de vitesse apparente k_{app} pour NO telle que

$$\ln(v) = \ln(k[\text{O}_2]) + 2 \ln[\text{NO}] = \ln(k_{\text{app}}) + 2 \ln[\text{NO}] ; \ln(k_{\text{app}}) = \ln k + \ln[\text{O}_2]$$

Les valeurs expérimentales de $\ln(k_{\text{app}})$ sont les ordonnées à l'origine des droites de régression linéaire. On déduit des deux expériences les valeurs

$$k = \frac{k_{\text{app}}}{[\text{O}_2]} = \frac{\exp(-3,7841)}{5,0 \times 10^3} = 4,5 \times 10^{-6} \mu\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{min}^{-1}$$

Attention à mettre $[\text{O}_2]$ en $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

