

/37 E1 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



- /6 1 La réaction se produit dans l'air. Rappeler la fraction molaire du diazote et du dioxygène dans l'air. En déduire le tableau d'avancement de la réaction en notant n_0 la quantité de matière initiale en O_{2(g)}. Vous garderez une ligne libre pour la compléter ensuite.

Réponse

$$x_{\text{O}_2} = 0,2 \quad \text{et} \quad x_{\text{N}_2} = 0,8 = 4 \cdot x_{\text{O}_2}$$

Équation ①+①		N _{2(g)}	+	O _{2(g)}	=	2NO _(g)	n _{tot, gaz} ①	
Initial	ξ = 0	4n ₀		n ₀		0	5n ₀	①
Équili.	ξ _{eq}	4n ₀ - ξ _{eq}		n ₀ - ξ _{eq}		2ξ _{eq}	5n ₀	①
Final	ξ _{eq} ≪ n ₀	≈ 4n ₀		≈ n ₀		4,9 × 10 ⁻³ n ₀	5n ₀	+1 Q2

- /11 2 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. En déduire la quantité $n_{\text{NO,eq}}$ à l'équilibre en fonction de n_0 . Compléter alors la dernière ligne du tableau d'avancement précédent.

Réponse

Comme $K_1^\circ \ll 1$, on peut supposer la réaction quasi-nulle ①, soit

$$\begin{aligned} \xi_{\text{eq}} \ll n_0 &\stackrel{\text{①}}{\Rightarrow} \begin{cases} x_{\text{O}_2,\text{eq}} \approx x_{\text{O}_2,0} \\ x_{\text{N}_2,\text{eq}} \approx x_{\text{N}_2,0} \end{cases} \\ &\stackrel{\text{①}}{\Rightarrow} x_{\text{NO,eq}} \ll (x_{\text{O}_2,\text{eq}} ; x_{\text{N}_2,\text{eq}}) \end{aligned}$$

D'après la loi d'action de masse et la loi de DALTON $p_X = x_X p_{\text{tot}}$ ①,

$$\begin{aligned} K_1^\circ &\stackrel{\text{①}}{=} \frac{p_{\text{NO,eq}}^2}{p_{\text{N}_2,\text{eq}} p_{\text{O}_2,\text{eq}}} = \frac{x_{\text{NO,eq}}^2}{x_{\text{N}_2,\text{eq}} x_{\text{O}_2,\text{eq}}} \\ \Leftrightarrow x_{\text{NO,eq}} &\stackrel{\text{①}}{=} \sqrt{K_1^\circ \cdot x_{\text{N}_2,0} \cdot x_{\text{O}_2,0}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} K_1^\circ = 6,0 \times 10^{-6} \\ x_{\text{N}_2,0} = 0,8 \\ x_{\text{O}_2,0} = 0,2 \end{cases} \\ \text{A.N. : } x_{\text{NO,eq}} &\stackrel{\text{①}}{=} 9,8 \times 10^{-4} \ll 0,2 \end{aligned}$$

L'hypothèse est bien vérifiée ①, et on trouve

$$x_{\text{NO,eq}} \stackrel{\text{①}}{=} \frac{2\xi_{\text{eq}}}{5n_0} \Leftrightarrow 2\xi_{\text{eq}} = 5x_{\text{NO,eq}}n_0 \Rightarrow n_{\text{NO,eq}} \stackrel{\text{①}}{\approx} 4,9 \times 10^{-3}n_0$$

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 DS00.1 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

◇ **Expérience 1** (tracé avec ×) : [O₂]₀₁ = 5,0 × 10⁻³ mol · L⁻¹, [NO]₀₁ = 10 μmol · L⁻¹, [NO₂]₀₁ = 0 ;

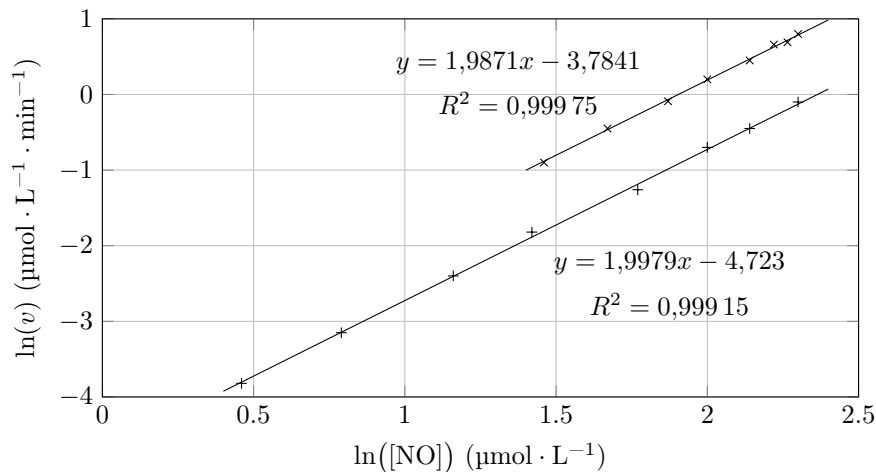


FIGURE DS00.1

◇ **Expérience 2** (tracé avec +) : $[\text{O}_2]_{02} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NO}]_{02} = 10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NO}_2]_{02} = 0$.

- /7 [3] Commenter la valeur de la constante de réaction. Écrire l'expression de la vitesse de la réaction. On appelle p l'ordre partiel sur NO et q l'ordre partiel sur O_2 , **supposés entiers**. En analysant les concentrations initiales des expériences proposées, simplifier la loi de vitesse en faisant apparaître une constante de vitesse apparente k_{app} . Comment s'appelle cette méthode ?

Réponse

Cette réaction peut être considérée comme quasi-totale car $K_2^\circ \gg 1$. ① Avec les ordres partiels indiqués, on trouve

$$v(t) \stackrel{\textcircled{1}}{=} k[\text{NO}](t)^p \cdot [\text{O}_2](t)^q$$

Or, on a

$$[\text{O}_2]_0 \stackrel{\textcircled{1}}{\gg} [\text{NO}]_0$$

$$\Rightarrow [\text{O}_2](t) \stackrel{\textcircled{1}}{\approx} 0$$

$$\Rightarrow v(t) = k[\text{O}_2]_0^q \cdot [\text{NO}](t)^p$$

$$\Leftrightarrow v(t) \stackrel{\textcircled{1}}{=} k_{\text{app}}[\text{NO}](t)^p \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} \stackrel{\textcircled{1}}{=} k[\text{O}_2]_0^q$$

C'est la méthode de **dégénérescence de l'ordre**. ①

- /4 [4] Expliquer l'intérêt de la régression linéaire effectuée. Comment s'appelle cette méthode ? Déterminer alors l'ordre partiel p .

Réponse

C'est la **méthode différentielle** ①. Il s'agit de tracer $\ln(v(t))$ en fonction de $\ln([\text{NO}](t))$. En effet, on a alors

$$\ln(v(t)) \stackrel{\textcircled{1}}{=} q \cdot \ln([\text{NO}](t)) + \ln(k_{\text{app}})$$

$$\Leftrightarrow y \stackrel{\textcircled{1}}{=} a \cdot x + b$$

c'est-à-dire que le coefficient directeur est l'ordre partiel p , et l'ordonnée à l'origine est $\ln(k_{\text{app}})$. En l'occurrence, pour les deux expériences on trouve

$$a \approx 2 \Rightarrow p = 2 \textcircled{1}$$

- /4 [5] Toujours dans le cadre des expériences 1 et 2, montrer que

$$q = \frac{\ln(k_{\text{app},1}) - \ln(k_{\text{app},2})}{\ln([\text{O}_2]_{01}) - \ln([\text{O}_2]_{02})}$$

Calculer alors la valeur de q .

Réponse

D'après la question 3, on a

$$\begin{aligned}
 k_{\text{app},1} &= k[\text{O}_2]_{01}^q \quad \text{et} \quad k_{\text{app},2} = k[\text{O}_2]_{02}^q \\
 \Leftrightarrow \frac{k_{\text{app},1}}{k_{\text{app},2}} &= \frac{[\text{O}_2]_{01}^q}{[\text{O}_2]_{02}^q} \\
 \Leftrightarrow \ln(k_{\text{app},1}) - \ln(k_{\text{app},2}) &= q (\ln([\text{O}_2]_{01}) - \ln([\text{O}_2]_{02})) \\
 \Leftrightarrow q &= \frac{\ln(k_{\text{app},1}) - \ln(k_{\text{app},2})}{\ln([\text{O}_2]_{01}) - \ln([\text{O}_2]_{02})} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \ln(k_{\text{app},1}) = -3,7841 \, \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1} \\ \ln(k_{\text{app},2}) = -4,723 \, \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1} \\ [\text{O}_2]_{01} = 5,0 \times 10^{-3} \, \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{O}_2]_{02} = 2,0 \times 10^{-3} \, \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases} \\
 \text{A.N. : } q &= 1,02 \approx 1
 \end{aligned}$$



- /2 6 Que peut-on déduire sur la nature de la réaction décrite par l'équation-bilan précédente? Comment s'appelle la loi qui donne la loi de vitesse de ce type de réactions?

Réponse

Les ordres partiels sont donc égaux aux coefficient stœchiométriques : c'est une **réaction simple**, qui suit donc la **loi de VAN'T HOFF**.



- /3 7 Calculer la valeur de la constante de vitesse. L'exprimer en utilisant des mol, des L et des s.

Réponse

Avec $q = 1$, on trouve k à partir de la connaissance de $k_{\text{app},1}$ ou $k_{\text{app},2}$:

$$\begin{aligned}
 k &= \frac{k_{\text{app},1}}{[\text{O}_2]_{01}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \ln(k_{\text{app},1}) = -3,784 \, \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1} \\ [\text{O}_2]_{01} = 5,0 \times 10^{-3} \, \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases} \\
 \text{A.N. : } k &= 4,5 \times 10^{-6} \, \mu\text{mol}^{-2}\cdot\text{L}^2\cdot\text{min}^{-1} \\
 \Rightarrow k &= 7,5 \times 10^{10} \, \text{mol}^{-2}\cdot\text{L}^2\cdot\text{s}^{-1}
 \end{aligned}$$

