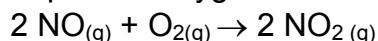


Contrôle terminal

Etude thermodynamique et cinétique de l'oxydation du monoxyde d'azote

I. Etude cinétique

Le monoxyde d'azote est oxydé par le dioxygène selon l'équation :



Pour déterminer l'ordre et la constante de vitesse de la réaction, on effectue deux expériences :

Première expérience : elle est réalisée en présence d'un excès de dioxygène par rapport au monoxyde d'azote ; dans le tableau ci-dessous, la variation de la concentration en monoxyde d'azote est donnée en fonction du temps :

Temps (min)	1	2	4	8	12	20	30
[NO] ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	9,6	9,2	8,5	7,4	6,5	5,3	4,3

$$[\text{O}_2] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{NO}]_{\text{initial}} = 10 \mu\text{mol.L}^{-1}$$

Deuxième expérience : elle est réalisée en présence d'un excès de monoxyde d'azote par rapport au dioxygène ; dans le tableau ci-dessous, la variation de la concentration en dioxygène est donnée en fonction du temps :

Temps (s)	10	20	30	60	120	240	360
[\text{O}_2] ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	9,3	8,6	8	6,4	4,1	1,7	0,7

$$[\text{NO}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{O}_2]_{\text{initial}} = 10 \mu\text{mol.L}^{-1}$$

- 1) Expliquer l'intérêt de ces deux expériences? Comment appelle-t-on cette méthode ?
- 2) Montrer que ces résultats sont compatibles avec un ordre 2 pour le réactif NO et un ordre 1 pour O_2 ; on pourra utiliser une méthode de régression ou une méthode graphique.
- 3) Calculer les constantes de vitesse apparentes k_1 (pour l'expérience 1) et k_2 (pour l'expérience 2). En déduire la constante de vitesse de la réaction k (la calculer soit à partir de l'expérience 1 ou de l'expérience 2). Les résultats sont-ils concordants ?
- 4) Calculer la vitesse initiale de disparition du monoxyde d'azote dans les deux expériences.

II. Etude thermodynamique

- 1) Calculer à 298K la constante d'équilibre thermodynamique K° de la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote (cf I). On précisera pourquoi l'enthalpie de formation du dioxygène est nulle. Conclure quant à la valeur de K° .

Données :

	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	S° J/K/mol
NO(g)	90,3	210,6
NO ₂ (g)	33,1	240
O ₂ (g)	0	205

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

- 2) Soit un système contenant du NO, du O₂ et du NO₂ avec les pressions partielles respectives : 2 bar, 1 bar et 3 bar. Ce système est-il en équilibre ? Sinon comment doit-il évoluer ? Il faudra exprimer le quotient de réaction Q_r .
- 3) Calculer K° à 900K. On admettra que la variation d'enthalpie de la réaction est constante quelque soit la température. Comparer $K^\circ(298\text{K})$ et $K^\circ(900\text{K})$ et conclure quant à l'évolution du système quand la température augmente.