

## Contrôle terminal

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

#### I. Etude cinétique

- 1) Expliquer l'intérêt de ces deux expériences? Comment appelle-t-on cette méthode ?

Exp 1 :  $[O_2] \gg [NO] \Rightarrow V = k_1 [NO]^p$  avec  $k_1 = k [O_2]^q$  on peut donc déterminer p

Exp 2 :  $[NO] \gg [O_2] \Rightarrow V = k_2 [O_2]^q$  avec  $k_2 = k [NO]^p$  on peut donc déterminer q

La somme  $p + q = \alpha$  donne l'ordre global de la réaction.

Cette méthode est appelée dégénérescence de l'ordre.

- 2) Montrer que ces résultats sont compatibles avec un ordre 2 pour le réactif NO et un ordre 1 pour O<sub>2</sub>; on pourra utiliser une méthode de régression ou une méthode graphique.

$$\text{Ordre 2 pour NO : } V = k_1[NO]^2 = -\frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt}$$

$$\text{Après intégration, on obtient : } \frac{1}{[NO]} - \frac{1}{[NO]_0} = 2k_1 t$$

On trace  $\frac{1}{[NO]}$  = f(t); on confirme l'ordre 2 si on obtient une droite de pente  $2k_1$

$$\text{Equation de la droite : } 4\ 430,6t + 99\ 953 = \frac{1}{[NO]}$$

Coefficient de corrélation :  $R^2 = 0.9999$

$$\text{Ordre 1 pour O}_2 : V = k_2 [O_2] = -\frac{d[O_2]}{dt}$$

$$\text{Après intégration, on obtient : } \ln \frac{[O_2]}{[O_2]_0} = -k_2 t$$

On trace  $\ln [O_2]$  = f(t); on confirme l'ordre 1 si on obtient une droite de pente  $-k_2$

$$\text{Equation de la droite : } -0,0074t - 11\ 516 = \ln [O_2]$$

Coefficient de corrélation :  $R^2 = 1$

- 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 ?

Exp 1 :  $2k_1 = 4430,6$  donc  $k_1 = 2\ 215,3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$

Or  $k_1 = k [O_2]$  d'où  $k = k_1 / [O_2] = 2\ 215,3 / 0,005 = 4,43 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{min}^{-1}$  soit  $7\ 383 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Exp 2 :  $-k_2 = -0,0074$  donc  $k_2 = 0,0074 \text{ s}^{-1}$

Or  $k_2 = k [NO]^2$  d'où  $k = k_2 / [NO]^2 = 0,0074 / 10^{-6} = 7\ 400 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Concordance des résultats.

- 4) Calculer la vitesse initiale de disparition du monoxyde d'azote dans les deux expériences.

$$V_o = -\frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt} = 2 k [NO]_o^2 [O_2]_o$$

$$\text{Exp 1 : } V_o = 2 \times 7\,383 \times (10 \cdot 10^{-6})^2 \times 5 \cdot 10^{-3} = 7,383 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{Exp 2 : } V_o = 2 \times 7\,400 \times (10^{-3})^2 \times 10 \cdot 10^{-6} = 1,48 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

## II. Etude thermodynamique

- 1) Calculer à 298K la constante d'équilibre thermodynamique  $K^\circ$  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  $K^\circ$ .

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_r H^\circ(NO_{2g}) - 2 \Delta_r H^\circ(NO_g) - \Delta_f H^\circ(O_{2g})$  or  $O_2$  corps pur simple; toutes les enthalpies standard des corps purs simples sont posées par convention égales à 0.

$$\Delta_r H^\circ = 2 \times 33,1 - 2 \times 90,3 = -114,4 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2 S^\circ(NO_{2g}) - 2 S^\circ(NO_g) - S^\circ(O_{2g}) = 2 \times 240 - 2 \times 210,6 - 205 = -146,2 \text{ J/K/mol.}$$

$$\Delta_r G^\circ = -114,4 - 298 \times -146,2 \cdot 10^{-3} = -70,83 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{or } \Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ \text{ d'où } K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) = 2,6 \cdot 10^{12}$$

équilibre très favorable à la formation de  $NO_2$ .

- 2) Soit un système contenant du NO, du O<sub>2</sub> et du NO<sub>2</sub> 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<sub>r</sub>.

$$Q_r = a(NO_2)^2 / a(NO)^2 a(O_2) = P_{NO_2}^2 P_0 / P_{NO}^2 P_{O_2} = 2,25$$

$Q_r \neq K^\circ$  le système n'est pas à l'équilibre. Il doit évoluer tel que  $\Delta_r G \, d\xi < 0$

$$\Delta_r G = RT \ln Q_r / K^\circ = 8,314 \times 298 \times \ln 2,25 / 2,6 \cdot 10^{12} = -6,9 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1} < 0$$

donc évolution dans le sens de la formation de  $NO_2$ .

- 3) Calculer  $K^\circ$  à 900K. On admettra que la variation d'enthalpie de la réaction est constante quelque soit la température. Comparer  $K^\circ(298K)$  et  $K^\circ(900K)$  et conclure quant à l'évolution du système quand la température augmente.

$$d \ln K / dT = \Delta_r H^\circ / RT^2$$

$$\int_{298}^{900} d \ln K = \Delta_r H^\circ / R \int_{298}^{900} 1/T^2 \, dT$$

$$\ln K^\circ(900) = \ln K^\circ(298) + \Delta_r H^\circ / R (-1/900 + 1/298)$$

$$\ln K^\circ(900) = -2,29$$

$$K^\circ(900) = 0,1 \ll K^\circ(298)$$