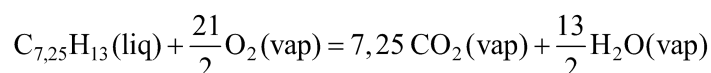


TROISIEME PARTIE AUTOUR DE LA CHIMIE DES CARBURANTS

H/ Etude de la combustion complète du gazole

H1. D'après le Document 1, le gazole est assimilé à un composé de formule chimique $C_{7,25}H_{13}$, d'où l'équation :



Rq : l'état physique de l'eau est déduit du Document 1 (ligne 37 « eau à l'état de vapeur ») et des données thermodynamiques fournies, qui seront nécessaires pour le calcul de $\Delta_r H^\circ$ à la question H4.

Vérifions grâce à un tableau d'avancement les masses de réactifs et de produits données dans le Document 1.

mol	$C_{7,25}H_{13}(liq)$	$+\frac{21}{2}O_2(vap)$	$= 7,25 CO_2(vap)$	$+\frac{13}{2}H_2O(vap)$	n_{N_2}
$t = 0$	n_0	n_{O_2}	0	0	n_{N_2}
t	$n_0 - \xi$	$n_{O_2} - \frac{21}{2} \cdot \xi$	$7,25 \cdot \xi$	$\frac{13}{2} \cdot \xi$	n_{N_2}

Pour réaliser la combustion totale de 1 kg de carburant, soit $n_0 = \frac{m}{M_{C_{7,25}H_{13}}} = 10 \text{ mol}$ de gazole,

la quantité de O_2 nécessaire est $n_{O_2} = \frac{21}{2} n_0 = 105 \text{ mol}$. La quantité de N_2 associée vaut $n_{N_2} = 3,7 \cdot n_{O_2} = 388,5 \text{ mol}$.

La réaction produit : $n_{CO_2} = 7,25 \cdot n_0 = 72,5 \text{ mol}$ de CO_2 et $n_{H_2O} = \frac{13}{2} n_0 = 65 \text{ mol}$ de H_2O .

On calcule les masses suivantes de réactifs et produits :

$$m_{O_2} = 3,4 \text{ kg} ; m_{N_2} = 10,9 \text{ kg} \text{ (donc } 14,3 \text{ kg d'air)} ; m_{CO_2} = 3,2 \text{ kg} ; m_{H_2O} = 1,2 \text{ kg}.$$

Ces valeurs sont en accord avec le texte.

H2. D'après le Document 2, la voiture consomme $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ L}$ de gazole par km, soit une masse de gazole $m = \rho_{\text{gazole}} V = 3,78 \cdot 10^{-2} \text{ kg}$ de gazole par km (la masse volumique est fournie dans le Document 1 ligne 25). D'après la question **H1**, la combustion du gazole entraîne donc la formation de $m_{CO_2} = 121 \text{ g/km}$. C'est cohérent.

H3. Le comburant O_2 est réduit (le NO de O passe de 0 dans O_2 à -II dans CO_2 et H_2O), le gazole est donc oxydé.

H4. D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = 7,25 \Delta_f H^\circ(CO_2(vap)) + \frac{13}{2} \Delta_f H^\circ(H_2O(vap)) - \Delta_f H^\circ(C_{7,25}H_{13}(liq)) - \frac{21}{2} \Delta_f H^\circ(O_2(vap))$$

AN : $\Delta_r H^\circ = -4,18 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (réaction exothermique).

L'énergie libérée lors de la combustion (à P et T constantes) d'1 kg de gazole vaut :

$$Q_p = \Delta H = \int_0^{\xi} \Delta_r H \cdot d\xi = \int_0^{\xi} \Delta_r H^\circ \cdot d\xi = \xi \times \Delta_r H^\circ = n_0 \times \Delta_r H^\circ$$

AN : $\Delta H = -41,8 \cdot 10^3 \text{ kJ} \approx -42 \text{ MJ}$. La combustion d'1 litre de gazole libère

$$\Delta H = -41,8 \cdot 10^3 \times 0,840 \approx -35 \text{ MJ}$$

C'est cohérent.

H5. Pour l'équation de combustion on calcule $\Delta_r H^\circ = -4,18 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

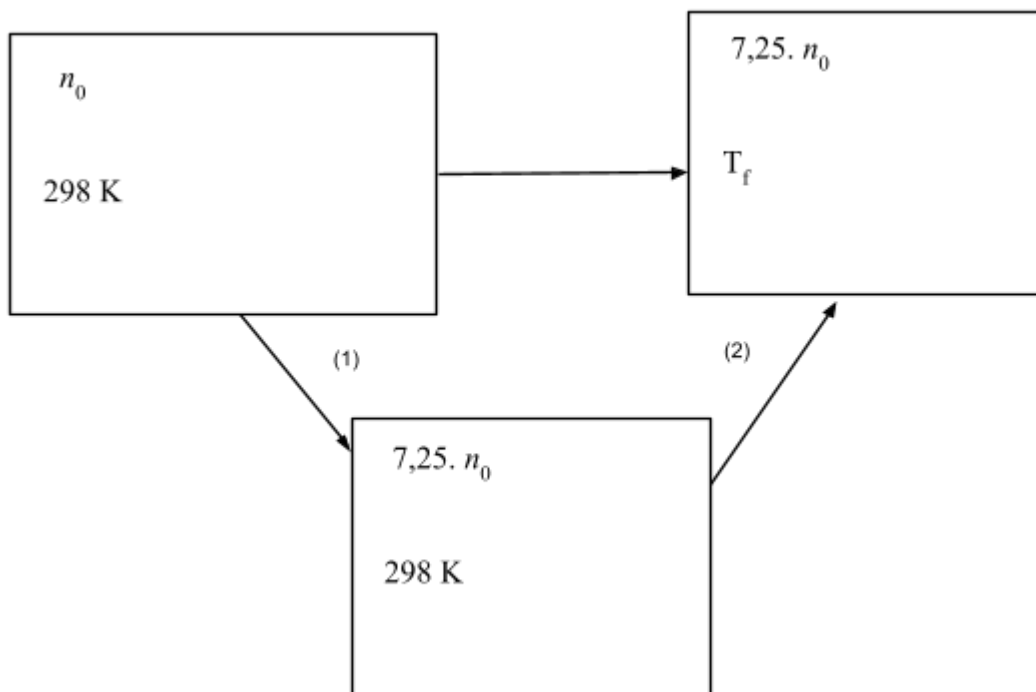
$$\Delta_r S^\circ = 7,25 S_m^\circ(\text{CO}_2(\text{vap})) + \frac{13}{2} S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{vap})) - S_m^\circ(\text{C}_{7,25}\text{H}_{13}(\text{liq})) - \frac{21}{2} S_m^\circ(\text{O}_2(\text{vap}))$$

AN : $\Delta_r S^\circ = 298,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (> 0 car création de gaz, augmentation du désordre moléculaire).

A 298 K : $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$. AN : $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -42,7 \cdot 10^6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \ll 0$

et $K^\circ(T) = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}}$ d'où : $K^\circ(298 \text{ K}) = e^{1,7 \cdot 10^6} \gg 1$. La transformation est totale.

H6. Température maximale atteinte par le système en évolution adiabatique et isobare.



(1) Transformation à T constante : $\Delta H_1 = n_0 \times \Delta_r H^\circ$

(2) Elevation de T à composition constante :

$$\Delta H_2 = \sum_i n_i \int C_{p,m,i}^\circ \cdot dT$$

$$\Delta H_2 = (7,25 \cdot n_0 C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2(\text{vap})) + \frac{13}{2} n_0 C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{vap})) + 3,7 \times \frac{21}{2} n_0 C_{p,m}^\circ(\text{O}_2(\text{vap}))) (T_f - T_0)$$

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \Leftrightarrow$$

$$T_f = T_0 - \frac{\Delta_r H^\circ}{(7,25 \cdot C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2(\text{vap})) + \frac{13}{2} C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{vap})) + 3,7 \times \frac{21}{2} C_{p,m}^\circ(\text{O}_2(\text{vap})))}$$

$$T_f = 25500 \text{ K !}$$

H7. * Proportions initiales des réactifs différentes de la stoechiométrie « parfaite » (voir Document 1)

* Pertes de chaleur (hypothèse sur l'adiabaticité du système non vérifiée)

* Décomposition des produits de combustion à haute T (dissociation thermique), souvent endothermique.

I/ Etude de quelques polluants azotés

I1. Si le mélange introduit est « pauvre », c-à-d présente un excès d'air par rapport au carburant, N_2 et O_2 réagissent à T et P élevées pour donner des oxydes d'azote (NO , NO_2).

I2. Si la réaction admet des ordres partiels initiaux α et β par rapport à NO_2 et CO :

$$v_0 = k[\text{NO}_2]_0^\alpha [\text{CO}]_0^\beta$$

La T est maintenue constante dans les 3 expériences (même si ce n'est pas précisé dans l'énoncé) donc k reste la même.

Dans les expériences 1 et 2, on a conservé la même valeur de $[\text{NO}_2]_0$ d'où :

$$\frac{v_{0,1}}{v_{0,2}} = \left(\frac{[\text{CO}]_{0,1}}{[\text{CO}]_{0,2}} \right)^\beta \Leftrightarrow \beta = \frac{\ln \frac{v_{0,1}}{v_{0,2}}}{\ln \frac{[\text{CO}]_{0,1}}{[\text{CO}]_{0,2}}} \text{ soit } \beta = 2$$

Dans les expériences 1 et 3, on a conservé la même valeur de $[\text{CO}]_0$. On voit que la valeur de v_0 est inchangée lorsqu'on modifie la concentration initiale en NO_2 d'où : $\alpha = 0$.

$$\frac{v_{0,1}}{v_{0,3}} = \left(\frac{[\text{NO}_2]_{0,1}}{[\text{NO}_2]_{0,3}} \right)^\alpha \Leftrightarrow \alpha = \frac{\ln \frac{v_{0,1}}{v_{0,3}}}{\ln \frac{[\text{NO}_2]_{0,1}}{[\text{NO}_2]_{0,3}}} \text{ soit } \alpha = 0$$

(ou

On a donc : $v_0 = k[\text{CO}]_0^2$.

On calcule $k = \frac{v_0}{[\text{CO}]_0^2} = 0,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Rq : ces expériences nous permettent seulement de déterminer les ordres initiaux. Cela ne garantit pas l'existence d'un ordre courant.



D'après la relation de Nernst,
$$E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-} = E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-} + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{[\text{NO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{NO}_2^-] \cdot (c^\circ)^2}$$

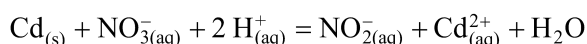
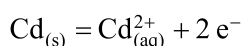
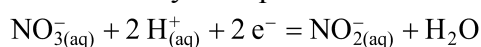
A la frontière : $[\text{NO}_3^-] = [\text{NO}_2^-]$ d'où $E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-} = E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-} - 0,06 \text{ pH} = 0,94 - 0,06 \text{ pH}$ (en V)

I5. A la frontière 1/3 : $\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{s})} + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- = \text{Cd}_{(\text{s})} + 2 \text{H}_2\text{O}$

$$E_{\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}} = E^\circ_{\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}} + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{[\text{H}^+]^2}{(c^\circ)^2} = E^\circ_{\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}} - 0,06 \text{ pH}$$

La pente est égale à -0,06 V.

I6. On superpose la frontière relative au couple $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})} / \text{NO}_2^-_{(\text{aq})}$ au diagramme E-pH du cadmium. Les domaines de stabilité de Cd et NO_3^- sont disjoints, ils réagissent donc selon une réaction thermodynamiquement favorisée.



I7. On se place à la longueur d'onde du maximum d'absorbance de P_0 (de couleur rose donc absorbant dans le vert), issu de la réaction entre les ions nitrite et le réactif R_0 . Les mesures d'absorbance seront ainsi plus précises.

I8. D'après la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot [\text{P}_0]$

Or la réaction entre les ions nitrite et R_0 étant totale, $[\text{P}_0] = [\text{NO}_2^-]_0$ et d'après l'équation de la réaction entre le cadmium et les ions nitrate, $[\text{P}_0] = [\text{NO}_3^-]_0$.

$$A = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot [\text{NO}_3^-] = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot \frac{c_{\text{m,NO}_3^-}}{M_{\text{NO}_3^-}}$$

D'où

Une régression linéaire à la calculatrice de $A = f(c_{\text{m,NO}_3^-})$ montre des points parfaitement alignés selon une droite d'équation : $A = 0,637 \times c_{\text{m,NO}_3^-}$ ($R^2 = 1$). L'absorbance est proportionnelle à la concentration massique, donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

I9. Pour la solution S_0 , $A = 0,231$ donc en utilisant la relation précédente :

$$c_{\text{m,NO}_3^-} = 0,36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

I10. D'après l'équation de la réaction entre N_2O_5 et l'eau :

$$n_{\text{N}_2\text{O}_5,0} = \frac{n_{\text{NO}_3^-}}{2} = \frac{c_{\text{m,NO}_3^-} V}{2 M_{\text{NO}_3^-}} \quad \text{donc :} \quad c_{\text{m,N}_2\text{O}_5,0} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_5,0} \times M_{\text{N}_2\text{O}_5}}{V} = \frac{c_{\text{m,NO}_3^-} M_{\text{N}_2\text{O}_5}}{2 M_{\text{NO}_3^-}}$$

$$c_{\text{m,N}_2\text{O}_5,0} = 0,31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} = 314 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$$