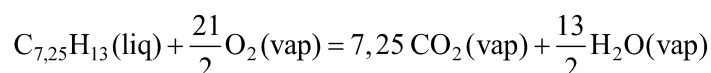


## TROISIEME PARTIE AUTOUR DE LA CHIMIE DES CARBURANTS

### 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  $\Delta_r H^\circ = -4,18 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

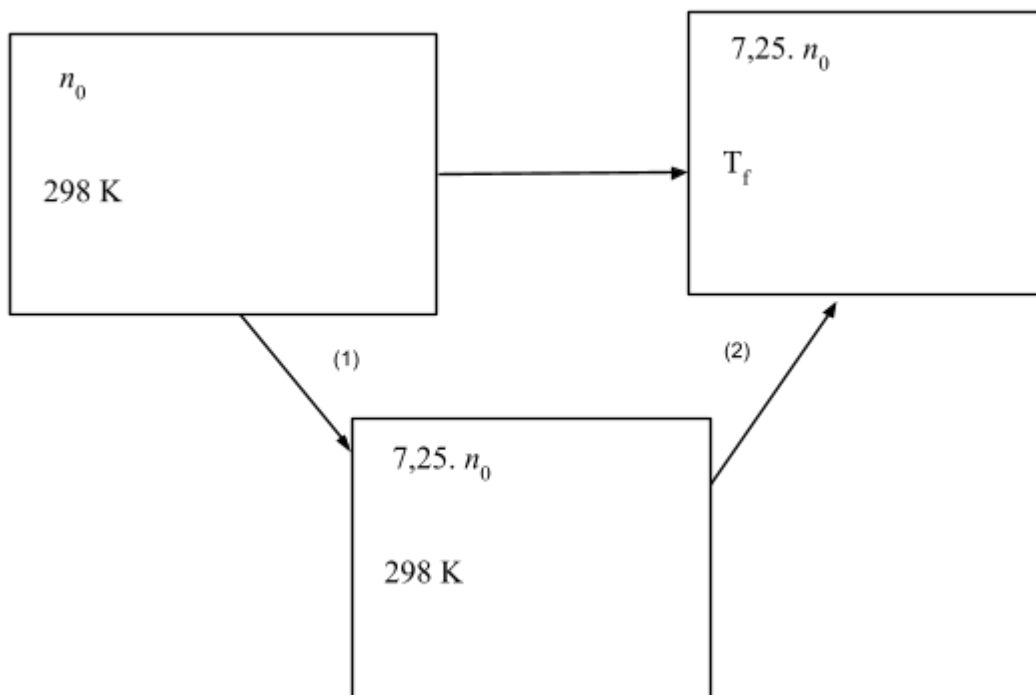
$$\Delta_r S^\circ = 7,25 S_m^\circ(\text{CO}_2(\text{vap})) + \frac{13}{2} S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{vap})) - S_m^\circ(\text{C}_{7,25}\text{H}_{13}(\text{liq})) - \frac{21}{2} S_m^\circ(\text{O}_2(\text{vap}))$$

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,  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$  réagissent à  $T$  et  $P$  élevées pour donner des oxydes d'azote ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ).

**I2.** Si la réaction admet des ordres partiels initiaux  $\alpha$  et  $\beta$  par rapport à  $\text{NO}_2$  et  $\text{CO}$  :

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

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  $\text{NO}_2$  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 :  $v_0 = k[\text{CO}]_0^2$ .

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

*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, 
$$E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-} = E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-} + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{[\text{NO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{NO}_2^-] \cdot (c^\circ)^2}$$

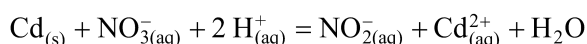
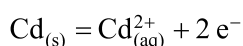
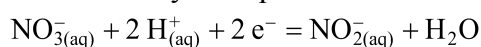
A la frontière :  $[\text{NO}_3^-] = [\text{NO}_2^-]$  d'où  $E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-} = E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-} - 0,06 \text{ pH} = 0,94 - 0,06 \text{ pH}$  (en V)

**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  $\text{NO}_3^-$  sont disjoints, ils réagissent donc selon une réaction thermodynamiquement favorisée.



**I7.** On se place à la longueur d'onde du maximum d'absorbance de  $\text{P}_0$  (de couleur rose donc absorbant dans le vert), issu de la réaction entre les ions nitrite et le réactif  $\text{R}_0$ . 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  $\text{R}_0$  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  $\text{S}_0$ ,  $A = 0,231$  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  $\text{N}_2\text{O}_5$  et l'eau :

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

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