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 :

$$C_{7,25}H_{13}(\text{liq}) + \frac{21}{2}O_2(\text{vap}) = 7,25\,CO_2(\text{vap}) + \frac{13}{2}H_2O(\text{vap})$$

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 $\Delta_r H°$ *à la question H4.*

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

mol	$C_{7,25}H_{13}(\text{liq})$	$+\frac{21}{2}O_2(\text{vap})$	$= 7,25\,CO_2(\text{vap})$	$+\frac{13}{2}H_2O(\text{vap})$	n_{N_2}
t = 0	n_0	n_{O2}	0	0	n_{N2}
t	$n_0 - \xi$	$n_{O2} - \frac{21}{2}.\xi$	$7,25.\xi$	$\frac{13}{2}.\xi$	n_{N2}

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 :

$m_{O_2} = 3,4\text{kg}$; $m_{N_2} = 10,9 \text{ kg}$ (donc 14,3 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 $4,5.10^{-2}$ 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 :

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

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

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

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

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.

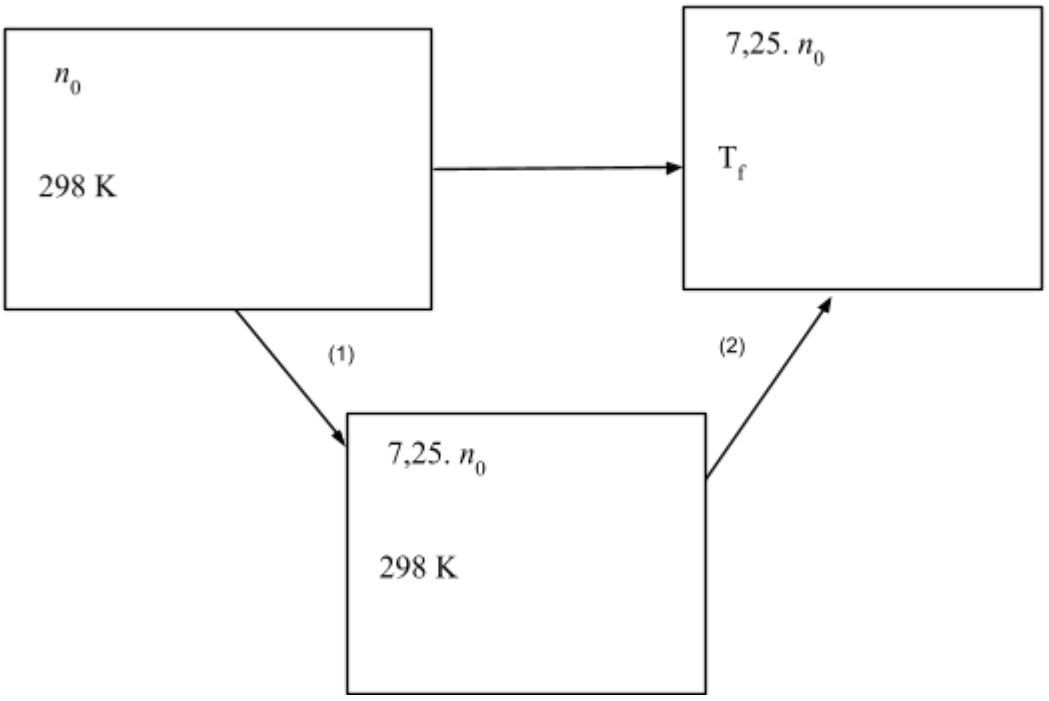
H5. Pour l'équation de combustion on calcule $\Delta_r H^\circ = -4{,}18 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

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

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 : $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -42{,}7 \cdot 10^6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} << 0$ et $K^\circ(T) = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}}$ d'où : $K^\circ(298 \text{ K}) = e^{1{,}7.10^6} >> 1$. 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 :

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

$$\Delta H_2 = (7{,}25 \cdot n_0\, C_{p,m}^\circ(CO_2(\text{vap})) + \frac{13}{2} n_0\, C_{p,m}^\circ(H_2O(\text{vap})) + 3{,}7 \times \frac{21}{2} n_0\, C_{p,m}^\circ(O_2(\text{vap})))(T_f - T_0)$$

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

$$T_f = T_0 - \frac{\Delta_r H°}{(7{,}25 \cdot C_{p,m}°(CO_2(vap)) + \frac{13}{2} C_{p,m}°(H_2O(vap)) + 3{,}7 \times \frac{21}{2} C_{p,m}°(O_2(vap)))}$$

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

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 », càd 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 :

$v_0 = k[NO_2]_0^{\alpha}[CO]_0^{\beta}$.

La *T* est maintenu 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 $[NO_2]_0$ d'où :

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

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

$$\frac{v_{0,1}}{v_{0,3}} = \left(\frac{[NO_2]_{0,1}}{[NO_2]_{0,3}}\right)^{\alpha} \Leftrightarrow \alpha = \frac{\ln \frac{v_{0,1}}{v_{0,3}}}{\ln \frac{[NO_2]_{0,1}}{[NO_2]_{0,3}}}$$

(ou soit $\alpha = 0$)

On a donc : $v_0 = k[CO]_0^2$.

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

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

I3. $\langle \bar{O}=C=\bar{O} \rangle$ $\quad {}^{\oplus}|O \equiv C|^{\ominus}$ $\quad |\bar{O}=\bar{N}\bullet$

$|\bar{O}=\overset{\bullet}{N}-\underset{\ominus}{\bar{O}}|$ $\quad {}^{\oplus}$

I4. $NO_{3(aq)}^- / NO_{2(aq)}^-$: $\quad NO_{3(aq)}^- + 2\,H_{(aq)}^+ + 2\,e^- = NO_{2(aq)}^- + H_2O$

D'après la relation de Nernst, $E_{NO_3^-/NO_2^-} = E^\circ_{NO_3^-/NO_2^-} + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{[NO_3^-] \cdot [H^+]^2}{[NO_2^-] \cdot (c^\circ)^2}$.

A la frontière : $[NO_3^-] = [NO_2^-]$ d'où $E_{NO_3^-/NO_2^-} = E^\circ_{NO_3^-/NO_2^-} - 0,06\,pH = 0,94 - 0,06\,pH$ (en V).

I5. A la frontière 1/3 : $Cd(OH)_{2(s)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = Cd_{(s)} + 2\,H_2O$

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

La pente est égale à <u>-0,06 V</u>.

I6. On superpose la frontière relative au couple $NO^-_{3(aq)} / NO^-_{2(aq)}$ 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.

$$NO^-_{3(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^- = NO^-_{2(aq)} + H_2O$$

$$Cd_{(s)} = Cd^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-$$

$$Cd_{(s)} + NO^-_{3(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} = NO^-_{2(aq)} + Cd^{2+}_{(aq)} + H_2O$$

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 : $A = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot [P_0]$.

Or la réaction entre les ions nitrite et R_0 étant totale, $[P_0] = [NO_2^-]_0$ et d'après l'équation de la réaction entre le cadmium et les ions nitrate, $[P_0] = [NO_3^-]_0$.

D'où $A = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot [NO_3^-] = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot \frac{c_{m,NO_3^-}}{M_{NO_3^-}}$

Une régression linéaire à la calculatrice de $A = f(c_{m,NO_3^-})$ montre des points parfaitement alignés selon une droite d'équation : $A = 0,637 \times c_{m,NO_3^-}$ ($R^2 = 1$). L'absorbance est proportionnelle à la concentration massique, donc <u>la loi de Beer-Lambert est vérifiée</u>.

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

$c_{m,NO_3^-} = 0,36\ mg \cdot L^{-1}$.

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

$n_{N_2O_5,0} = \frac{n_{NO_3^-}}{2} = \frac{c_{m,NO_3^-} V}{2 M_{NO_3^-}}$ donc : $c_{m,N_2O_5,0} = \frac{n_{N_2O_5,0} \times M_{N_2O_5}}{V} = \frac{c_{m,NO_3^-} M_{N_2O_5}}{2 M_{NO_3^-}}$

$c_{m,N_2O_5,0} = 0,31\ mg \cdot L^{-1} = 314\ mg \cdot m^{-3}$.