

DM6 – à rendre le 8 novembre 2021

Le monoxyde d'azote NO est oxydé en ion nitrite NO_2^- par le dioxygène dissous en solution aqueuse aérobie (c'est-à-dire exposée à l'air ambiant) tamponnée à $pH = 7,4$. La réaction modélisant la transformation que l'on supposera totale, est la suivante :

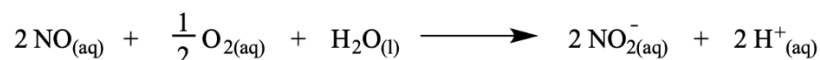


Figure 1 – Réaction d'oxydation de NO

On s'intéresse dans un premier temps à la vitesse initiale de cette réaction, notée v_0 , définie aux premiers instants de la transformation. Les concentrations des réactifs sont alors égales à leurs valeurs initiales. On supposera que la réaction admet, dans ces conditions, un ordre, appelé ordre initial.

Les tableaux ci-dessous donnent la vitesse initiale v_0 d'oxydation de NO dans différentes conditions expérimentales :

- 1^{ère} série d'expériences : $[O_2]_0 = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

$[NO]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$3,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-7}$
$v_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	$1,35 \times 10^{-7}$	$1,50 \times 10^{-8}$	$1,35 \times 10^{-9}$	$1,50 \times 10^{-10}$	$1,35 \times 10^{-11}$

- 2^{ème} série d'expériences : $[NO]_0 = 3,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

$[O_2]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-7}$
$v_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	$1,22 \times 10^{-7}$	$6,10 \times 10^{-8}$	$1,22 \times 10^{-8}$	$6,10 \times 10^{-9}$	$1,22 \times 10^{-9}$

1. En vous appuyant sur les données expérimentales, établir l'expression de v_0 en fonction de $[NO]_0$, $[O_2]_0$ et d'une constante de vitesse k .
2. Déterminer une valeur approchée de k et préciser son unité.

On suppose à présent que la loi de vitesse initiale est également valable à tout instant $t > 0$ de la transformation.

3. On se place pour cette question dans des conditions où la concentration en O_2 peut être constante. Exprimer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ en fonction de k et des concentrations initiales $[NO]_0$ et $[O_2]_0$. Calculer $t_{1/2}$ pour $[NO]_0 = 3,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[O_2]_0 = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On s'intéresse désormais à la formation du dimère de formule N_2O_4 à partir de NO , pour laquelle on propose le mécanisme décrit dans la figure 2. Les deux étapes sont des actes élémentaires.

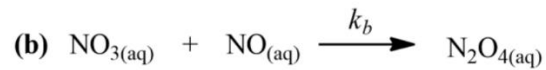
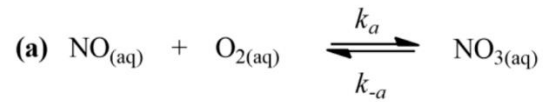


Figure 2 – Mécanisme de formation de N_2O_4

L'étape (a) constitue un pré-équilibre rapide. L'étape (b) est l'étape cinétiquement déterminante.

4. Rappeler les conditions d'application de l'AEQS. Ces conditions sont-elles vérifiées ici ?
5. Exprimer la vitesse de formation de N_2O_4 en fonction de k_b , $[\text{NO}]$ et $[\text{NO}_3]$.
6. Montrer que la vitesse de formation de N_2O_4 peut s'écrire $v = \gamma \cdot [\text{NO}]^\alpha \cdot [\text{O}_2]^\beta$. Donner les valeurs de α et β et expliciter γ .

On réalise l'oxydation de NO dans l'eau au moyen du dioxygène de l'air. La solubilité du dioxygène dans l'eau varie en fonction de la température. Des valeurs de la solubilité du dioxygène dans l'eau sont rassemblées dans le tableau suivant :

Température / °C	0	5	15	25	60
Solubilité / mg.L ⁻¹	14,6	12,8	10,1	8,28	4,59

7. Discuter l'effet de la température sur la vitesse de la réaction.