

PCSI 2018/2019

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°2

I) Synthèse de l'hydrazine

Aspect thermodynamique

1) On exprime tout d'abord le quotient réactionnel, pour une solution assez diluée où l'activité de chaque soluté peut être assimilée à sa concentration et l'activité du solvant (eau) à 1 :

$$Q = \frac{[\text{N}_2\text{H}_4][\text{Cl}^-]c^\circ}{[\text{NH}_2\text{Cl}][\text{NH}_3][\text{HO}^-]}$$

À l'instant initial, les concentrations des produits sont nulles : $[\text{N}_2\text{H}_4]_0 = [\text{Cl}^-]_0 = 0$. Donc le quotient réactionnel initial est nul :

$$Q_0 = 0$$

Par conséquent, $Q_0 < K^\circ$. D'après le critère d'évolution, on en déduit :

À partir de l'état initial, la réaction évolue nécessairement dans le sens direct.

Les trois réactifs sont des solutés : dans ce cas, une réaction rigoureusement totale (rupture d'équilibre) est impossible. En effet, si un soluté venait à disparaître, sa concentration, qui figure au dénominateur de Q , tendrait vers zéro, et donc Q tendrait vers $+\infty$, ce qui est impossible sans que Q atteigne la valeur K° .

Au bout d'une durée suffisamment longue, le système atteindra nécessairement un état d'équilibre, où $Q_{eq} = K^\circ$.

2) Comme on vient de le montrer, on atteindra un état d'équilibre au bout d'une durée très longue. Si on fait, de plus, **l'hypothèse que la réaction est alors quasi-totale**, alors on déduit les concentrations des différents solutés d'après le bilan de matière suivant :

	NH ₂ Cl	NH ₃	HO ⁻	N ₂ H ₄	Cl ⁻
État initial	$2,00 \cdot 10^{-3}$	1,00	$7,1 \cdot 10^{-3}$	0	0
État d'équilibre si réaction quasi-totale	ϵ (traces)	$\approx 1,00$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$

(concentrations en mol·L⁻¹)

N.B. La concentration [HO⁻] se calcule, comme rappelé dans l'énoncé, par :

$$[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]} (c^\circ)^2 = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} c^\circ = K_e \cdot 10^{+\text{pH}} \cdot c^\circ = 7,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Le pH, et donc cette concentration de HO⁻, sont **constants**, puisqu'il s'agit d'une solution tampon (les ions HO⁻ consommés par la réaction sont régénérés par le tampon).

On peut en outre remarquer que la concentration de NH₃ est nécessairement quasiment inchangée au cours de la réaction, étant donné le **très large excès initial**.

Le bilan de matière n'est correct que si la concentration $\epsilon = [\text{NH}_2\text{Cl}]_{eq}$ est réellement négligeable devant la concentration initiale $[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour vérifier cette hypothèse, on exprime que le quotient réactionnel à l'équilibre est égal à K° :

$$Q_{eq} = \frac{[\text{N}_2\text{H}_4]_{eq} [\text{Cl}^-]_{eq} c^\circ}{[\text{NH}_2\text{Cl}]_{eq} [\text{NH}_3]_{eq} [\text{HO}^-]_{eq}} = \frac{(2,00 \cdot 10^{-3})^2}{\epsilon (1,00) (7,1 \cdot 10^{-3})} c^\circ = K^\circ$$

... dont on tire :

$$\epsilon = \frac{(2,00 \cdot 10^{-3})^2}{K^\circ (1,00) (7,1 \cdot 10^{-3})} c^\circ = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On constate bien que $\epsilon \ll [\text{NH}_2\text{Cl}]_0$, avec près de trois ordres de grandeur d'écart. L'hypothèse est validée.

Dans les conditions choisies, la réaction est bien quasi-totale à l'équilibre.

3) On reprend exactement le même raisonnement qu'auparavant. Mais cette fois, la concentration initiale de NH_3 n'est pas en grand excès et il faut en tenir compte dans le bilan de matière. Dans l'hypothèse d'une réaction quasi-totale, le tableau d'avancement est alors :

	NH_2Cl	NH_3	HO^-	N_2H_4	Cl^-
État initial	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	0	0
État d'équilibre si réaction quasi-totale	ϵ (traces)	$0,80 \cdot 10^{-2}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$

(concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Le bilan de matière n'est correct que si la concentration $\epsilon = [\text{NH}_2\text{Cl}]_{eq}$ est réellement négligeable devant la concentration initiale $[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour vérifier cette hypothèse, on exprime que le quotient réactionnel à l'équilibre est égal à K° :

$$Q_{eq} = \frac{[\text{N}_2\text{H}_4]_{eq} [\text{Cl}^-]_{eq} c^\circ}{[\text{NH}_2\text{Cl}]_{eq} [\text{NH}_3]_{eq} [\text{HO}^-]_{eq}} = \frac{(2,00 \cdot 10^{-3})^2}{\epsilon (0,80 \cdot 10^{-2}) (7,1 \cdot 10^{-3})} c^\circ = K^\circ$$

... dont on tire :

$$\epsilon = \frac{(2,00 \cdot 10^{-3})^2}{K^\circ (0,80 \cdot 10^{-2}) (7,1 \cdot 10^{-3})} c^\circ = 7,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Or $7,0 \cdot 10^{-4}$ représente environ le tiers de $2,00 \cdot 10^{-3}$: on ne peut donc pas valider l'hypothèse $\epsilon \ll [\text{NH}_2\text{Cl}]_0$.

Avec $[\text{NH}_3]_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, la réaction n'est plus quantitative.

Les deux cas étudiés précédemment, montrent que la réaction de synthèse de l'hydrazine ne peut être quasi-totale, au bout d'une durée suffisamment longue, **que si on choisit d'apporter l'ammoniac en grand excès**. On voit bien, en effet, que la valeur ϵ sera d'autant plus faible que $[\text{NH}_3]_{eq}$ sera grande, cette concentration étant au dénominateur dans le calcul de ϵ .

Aspect cinétique

4) Par définition d'une réaction avec ordre, la loi de vitesse est :

$$v = k_0 \cdot [\text{NH}_2\text{Cl}]^\alpha \cdot [\text{NH}_3]^\beta \cdot [\text{HO}^-]^\gamma$$

5) Comme on l'a déjà remarqué à la question 2, la concentration de HO^- est maintenue constante à cause du tampon, et celle de NH_3 est quasi-constante à cause du grand excès initial. Ainsi, à chaque instant, on peut écrire : $[\text{NH}_3] \approx [\text{NH}_3]_0$ et $[\text{HO}^-] \approx [\text{HO}^-]_0$. D'où l'expression de la loi de vitesse :

$$v = (k_0 \cdot [\text{NH}_3]_0^\beta \cdot [\text{HO}^-]_0^\gamma) \cdot [\text{NH}_2\text{Cl}]^\alpha$$

Ainsi, il y a **dégénérescence de l'ordre** : la vitesse ne dépend dans ces conditions que de la seule concentration variable $[\text{NH}_2\text{Cl}]$, à l'ordre α :

$$v = k \cdot [\text{NH}_2\text{Cl}]^\alpha,$$

avec $k = k_0 \cdot [\text{NH}_3]_0^\beta \cdot [\text{HO}^-]_0^\gamma$

6) Pour vérifier un ordre supposé, ici $\alpha = 1$, il faut vérifier si les données expérimentales du tableau de $[\text{NH}_2\text{Cl}]$ en fonction du temps suivent la loi modèle de l'ordre 1.

Cette loi théorique, que l'on établit en intégrant l'équation différentielle $v = -\frac{d[\text{NH}_2\text{Cl}]}{dt} = k[\text{NH}_2\text{Cl}]$, est :

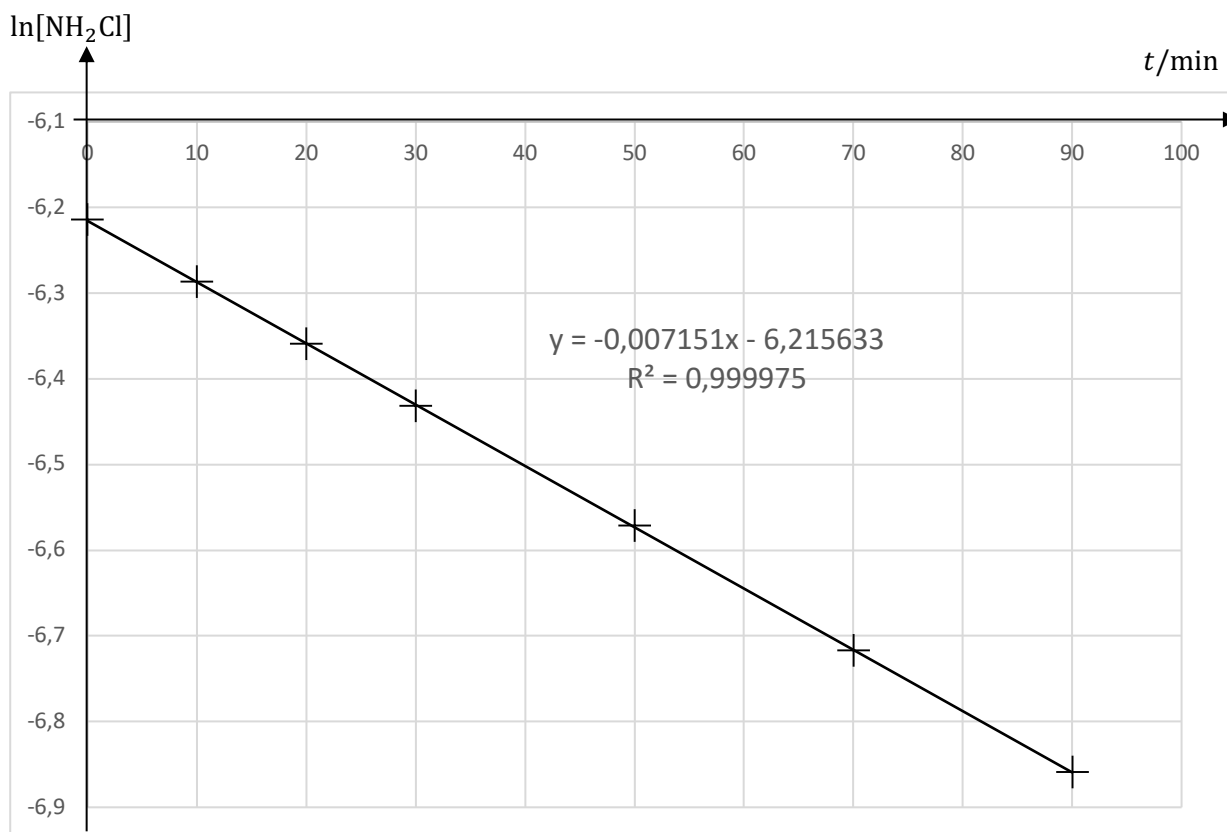
$$[\text{NH}_2\text{Cl}] = [\text{NH}_2\text{Cl}]_0 \exp(-kt)$$

En passant au logarithme, on obtient une relation affine :

$$\ln[\text{NH}_2\text{Cl}] = \ln[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 - kt$$

Donc si on porte les points expérimentaux $(t_i; \ln[\text{NH}_2\text{Cl}]_i)$ sur un graphe, ils devraient s'aligner s'ils suivent bien cette loi modèle.

N.B. Le graphe devait être tracé sur le papier millimétré fourni et l'équation de la droite obtenue par régression linéaire devait être donnée, avec le coefficient de corrélation.



Graphe de $\ln[\text{NH}_2\text{Cl}]$ en fonction du temps

On constate que les points sont remarquablement bien alignés, puisque l'écart entre chaque point et la droite de régression est à peine perceptible. Aucune courbure ou organisation particulière des points n'est décelable. Cet excellent alignement est confirmé par un coefficient de corrélation très proche 1 puisqu'il comporte « quatre 9 ». Enfin, le nombre de points, sept, est significatif statistiquement. On peut donc en conclure avec une grande confiance :

La réaction est bien d'ordre $\alpha = 1$ par rapport à NH_2Cl .

Par identification de la droite de régression avec la loi modèle, on en déduit la valeur de la constante cinétique, en prenant l'opposé du coefficient directeur :

$$k = 7,15 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

7) D'après la loi d'Arrhenius, la constante cinétique dépend de la température selon l'expression :

$$k = \mathcal{A} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

... le facteur préexponentiel \mathcal{A} contenant les concentrations en NH_3 et HO^- , constantes dans ces conditions.

Pour mesurer E_a , il faut renouveler l'expérience précédente dans les mêmes conditions, en changeant uniquement la température, et mesurer à chaque fois la constante cinétique. On obtient alors des valeurs (T_i, k_i) .

La loi d'Arrhenius se linéarisant en : $\ln k = \ln \mathcal{A} - \left(\frac{E_a}{R}\right) \times \left(\frac{1}{T}\right)$, on porte alors les points $\left(\frac{1}{T_i}; \ln k_i\right)$ sur un graphe : on obtient des points alignés ; on réalise une régression linéaire, dont le coefficient directeur a de la droite de régression s'assimile à $-\frac{E_a}{R}$. On en déduit alors : $E_a = -a \times R$.

8) Au temps de demi-réaction $t = \tau$, on a $[\text{NH}_2\text{Cl}] = \frac{[\text{NH}_2\text{Cl}]_0}{2}$, donc :

$$\ln \frac{[\text{NH}_2\text{Cl}]_0}{2} = \ln[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 - k\tau$$

$$-\ln 2 = -k\tau$$

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} = 97 \text{ min}$$

Par rapport aux conditions de l'étude cinétique précédente, les conditions réelles de la synthèse modifient les concentrations initiales, mais **on reste en situation de dégénérescence de l'ordre**. On obtiendra donc toujours une cinétique d'ordre apparent 1, mais avec une constante cinétique apparente modifiée, car elle suit la relation $k = k_0 \cdot [\text{NH}_3]_0^\beta \cdot [\text{HO}^-]_0^\gamma$ et que $[\text{NH}_3]_0$ est différente, et la température également.

On indique également : $\beta = 1$.

Conditions de l'étude précédente : $T = 300 \text{ K}$; $[\text{NH}_3]_0 = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$k = \mathcal{A}_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot (1,00) \cdot [\text{HO}^-]_0^\gamma$$

Conditions de la synthèse : $T' = 403 \text{ K}$; $[\text{NH}_3]_0' = 30,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$k' = \mathcal{A}_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT'}\right) \cdot (30,0) \cdot [\text{HO}^-]_0^\gamma$$

Par conséquent :

$$\frac{k'}{k} = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)\right) \times 30 = 59,1 \cdot 10^3$$

La constante cinétique apparente en conditions de synthèse a donc pour valeur :

$$k' = 59,1 \cdot 10^3 \times k = 423 \text{ min}^{-1}$$

Le temps de demi-réaction en conditions de synthèse vaut donc :

$$\tau' = \frac{\ln 2}{k'} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ min} = 0,10 \text{ s}$$

La réaction est quasi-instantanée en conditions de synthèse.

9) D'après les rappels fournis, on sait que $10^{+\text{pH}} = \frac{c^\circ}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{HO}^-]}{K_e c^\circ}$. Par conséquent, les études montrent que la constante cinétique dépend de la concentration en HO^- selon : $k_1 + \left(\frac{k_2}{K_e c^\circ}\right) [\text{HO}^-]$.

Cette information contredit l'hypothèse posée dès la question 4, où on avait affirmé que la réaction admettait un ordre par rapport à HO^- . Il semblerait donc, au vu des résultats de l'ensemble de l'exercice, que la loi de vitesse soit finalement de la forme :

$$v = \left(k_1 + \left(\frac{k_2}{K_e c^\circ}\right) [\text{HO}^-]\right) [\text{NH}_3][\text{NH}_2\text{Cl}]$$

La vitesse peut donc s'écrire comme la somme de deux termes :

$$v = v_1 + v_2 = k_1 [\text{NH}_3][\text{NH}_2\text{Cl}] \times [\text{HO}^-]^0 + \left(\frac{k_2}{K_e c^\circ}\right) [\text{NH}_3][\text{NH}_2\text{Cl}] \times [\text{HO}^-]^1$$

On peut donc penser que la réaction se produit selon deux mécanismes parallèles, dont les vitesses s'ajoutent, l'un d'ordre 0 par rapport à HO^- (vitesse v_1) et l'autre d'ordre 1 par rapport à HO^- (vitesse v_2).

Analyse de la pureté de l'hydrazine

10) D'après le spectre d'absorption de l'azine (graphe de gauche), la longueur d'onde $\lambda = 455 \text{ nm}$ choisie est celle de son **maximum d'absorption** (longueur d'onde pour laquelle le coefficient d'absorption ϵ est maximal).

Lorsqu'on souhaite relier l'absorbance à la concentration (graphe de droite), ce choix présente deux avantages :

- une plus grande **sensibilité** des mesures : en effet, comme $A = \epsilon \ell [\text{azine}]$, une plus grande valeur de ϵ permet de détecter des petites concentrations d'azine par des valeurs élevées d'absorbance ;
- une meilleure **précision** liée à l'incertitude sur λ . Comme on est à un maximum sur le spectre, $\frac{dA}{d\lambda} = 0$: l'incertitude $\Delta\lambda$ a donc une conséquence minimale sur l'incertitude ΔA .

11) Le graphe de droite s'appelle la **droite d'étalonnage** de l'azine en solution aqueuse.

Elle illustre la **loi de Beer-Lambert** : l'absorbance est proportionnelle à la concentration d'azine selon :

$$A = \epsilon \cdot \ell \cdot [\text{azine}]$$

A : absorbance de la solution sans unité

ϵ : coefficient d'absorption molaire de l'azine à 455 nm, valant ici $0,05805 \text{ L} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

ℓ : longueur optique de la cuve en cm

$[\text{azine}]$: concentration en azine, ici en $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Notons que la valeur de ϵ semble très fiable ici (points très bien alignés, excellent coefficient de corrélation $R^2 = 0,9999$) et cohérente avec la valeur donnée sur le spectre dans une autre unité.

12) Réaliser une dilution d'un facteur 100 d'une solution mère de concentration initiale C_0 , c'est préparer une solution fille de concentration $C_f = \frac{C_0}{100}$. On prélève pour cela un volume V_p de solution mère, et on étend le volume à un volume V_f avec de l'eau distillée. La quantité de matière de soluté se conservant dans l'opération, on a : $C_0 V_p = C_f V_f$, soit $V_p = V_f \left(\frac{C_f}{C_0}\right) = \frac{V_f}{100}$.

Protocole :

- On se munit d'une fiole jaugée, de volume V_f correspondant au volume de solution fille qu'on souhaite préparer. On rince cette fiole jaugée à l'eau distillée.
- Au moyen d'une pipette jaugée de volume $V_p = \frac{V_f}{100}$, préalablement rincée avec la solution mère, on réalise un prélèvement de solution mère, que l'on introduit dans la fiole jaugée.

- On ajoute progressivement de l'eau distillée dans la fiole, en agitant régulièrement.
- On procède à la mise au trait avec de l'eau distillée (bas du ménisque sur le trait de jauge) et on agite une dernière fois.

13) Le protocole du dosage est basé sur la mesure de la quantité de l'azine dans la solution finale. Pour que cela corresponde exactement à la quantité d'hydrazine dans l'échantillon initial, il faut que la réaction de transformation $2 \text{PDAB} + \text{H}_2\text{N-NH}_2 = \text{azine} + 2\text{H}_2\text{O}$ ait été quantitative. D'après l'énoncé, on sait que c'est le cas thermodynamiquement (« réaction quantitative » et PDAB en excès) mais on n'a pas d'information sur la cinétique. Les 20 minutes mentionnées correspondent probablement à la durée nécessaire pour que cette réaction atteigne son état final.

14) D'après la mesure d'absorbance de la solution S_1 ($A_1 = 0,900$), on déduit sa concentration en azine (grâce à l'équation de la droite d'étalonnage) :

$$[\text{azine}]_{S_1} = \frac{A_1}{0,05805} \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = 15,50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

D'après l'équation de la réaction de formation de l'azine, une mole d'azine est formée par mole d'hydrazine initialement présente. Il y avait donc la même concentration d'hydrazine avant que cette réaction n'ait lieu.

Comme, de plus, on avait introduit 5,0 mL de solution d'hydrazine S_0 pour constituer 50,0 mL de solution S_1 , on en déduit que la concentration d'hydrazine dans S_0 était 10 fois plus grande :

Dans S_0 , la concentration d'hydrazine valait $C_{H,S_0} = 155,0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

15) D'après le protocole, la solution S_0 a été obtenu en diluant 200 000 fois la volume V de l'échantillon initial. Ce dernier avait donc une concentration d'hydrazine de $C_H = 200000 \times C_{H,S_0} = 31,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Il en contenait donc une masse : $m_H = C_H V \times M$.

Or cet échantillon a une densité mesurée de 1,005, donc une masse volumique de $\rho = 1,005 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Sa masse est donc de $m = \rho V$.

D'où la teneur massique en hydrazine dans l'échantillon :

$$w_H = \frac{m_H}{m} = \frac{C_H M}{\rho} = 0,987$$

Le liquide analysé contient 98,7% en masse d'hydrazine.

D'après l'énoncé, il faut une hydrazine de pureté supérieure à 99,5% pour l'utiliser comme ergol dans les sondes spatiales. Le liquide analysé ici ne convient donc pas. Il faut le purifier davantage.

II) Les oxydes d'azote NO_x : des polluants troposphériques

1) D'après le mécanisme, on établit :

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -v_1 + v_3$$

À l'état photostationnaire, la concentration de NO_2 ne varie plus, donc $\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 0$, dont on déduit :

$$v_1 = v_3$$

On exprime alors v_1 et v_3 en appliquant la loi de Van't Hoff pour les actes élémentaires, pour obtenir :

$$k_1[\text{NO}_2] = k_3[\text{NO}][\text{O}_3]$$

D'où le rapport demandé :

$$r_{\text{NO}_x} = \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} = \frac{k_3[\text{O}_3]}{k_1}$$

2) Dans l'expression de l'énoncé, on remplace tout d'abord v_4 par son expression tirée de la loi de Van't Hoff :

$$\tau = \frac{[\text{NO}_x]}{k_4[\text{NO}_2][\text{HO}][\text{M}]}$$

Or, par définition, $[\text{NO}_x] = [\text{NO}] + [\text{NO}_2]$, donc :

$$\tau = \frac{[\text{NO}] + [\text{NO}_2]}{k_4[\text{NO}_2][\text{HO}][\text{M}]} = \frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]} + 1$$

D'où l'expression demandée :

$$\tau = \frac{1 + \frac{1}{r_{\text{NO}_x}}}{k_4[\text{HO}][\text{M}]}$$

3) On sait que la température baisse quand on s'élève dans la troposphère. On s'attend donc à une baisse des constantes cinétiques, et c'est bien ce qu'on observe pour k_3 , qui est un processus microscopique consistant en un choc bimoléculaire classique, conduisant simultanément à la rupture d'une liaison et à la formation d'une autre.

En revanche, on constate que k_1 augmente quand la température baisse, ce qui peut paraître surprenant. Mais ce processus ne correspond pas à un choc mais à une rupture **photochimique** de liaison. La vitesse de ce processus ne dépend donc pas de la température mais de l'intensité du rayonnement UV. Or celui-ci est plus élevé dans la haute troposphère qu'au niveau du sol, d'où l'augmentation de k_1 observée.

4) Il s'agit simplement de réaliser une application numérique des expressions établies aux questions 1 et 2, en utilisant les données numériques du tableau fourni. On trouve :

	sol	haute troposphère
r_{NO_x}	3,3	0,5
τ	$1,3 \cdot 10^4$ s	$3,0 \cdot 10^5$ s

5) On peut mentionner les éléments suivants :

- Les réacteurs des avions de ligne, comme tous les moteurs à combustion, libèrent des NO_x , qui se retrouvent dans la haute troposphère ;
- Ces NO_x ont une durée de vie plus longue qu'au sol ;
- $r_{\text{NO}_x} < 1$ en haute troposphère, alors qu'au niveau du sol, c'est l'inverse : le polluant principal est donc NO, alors qu'au niveau du sol, c'est NO_2 .

6) En analysant le cycle fourni, on constate que CH_4 et O_2 sont des réactifs : ils sont consommés dans certaines étapes, mais aucune étape ne les forme.

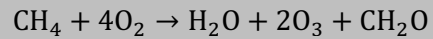
CH_2O , H_2O et O_3 , quant à eux, sont des produits, car ils sont uniquement créés par certaines étapes, jamais détruits.

Toutes les autres entités sont créées dans une étape, puis détruits dans l'étape ultérieure. Ce sont donc tous des intermédiaires réactionnels.

Les intermédiaires réactionnels sont : CH_3 , CH_3O_2 , CH_3O , NO, NO_2 , O, HO et HO_2 .

On peut supposer que NO, NO_2 , HO et HO_2 sont aussi qualifiés de catalyseurs, car ce sont des espèces déjà présentes dans l'atmosphère (à cause des pollutions, du rayonnement cosmique...), même si le mécanisme décrit ici n'a pas encore pris place.

7) Pour faire le bilan d'un cycle catalytique, on parcourt une boucle en entier (par exemple de HO pour revenir à HO) et on fait le bilan de toutes les espèces entrées et sorties. On trouve ainsi :



8) Les réactions de dissociation de NO_2 sont beaucoup plus faciles que les réactions de production. On peut donc **appliquer l'AEQS à NO_2** (Approximation de l'État Quasi Stationnaire), qui consiste à considérer que NO_2 est produit et détruit sensiblement à la même vitesse :

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = v_7 + v_9 - v_1 \xrightarrow{\text{AEQS}} v_7 + v_9 = v_1$$

Les atomes d'oxygène O ont une durée de vie extrêmement courte. Ils restent donc en concentration infime, ce qui implique également qu'on peut leur appliquer l'AEQS :

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = v_1 - v_2 \xrightarrow{\text{AEQS}} v_1 = v_2$$

La vitesse de formation de l'ozone s'écrit, d'après le mécanisme :

$$v_f(\text{O}_3) = \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = v_2$$

D'après les deux relations issues de l'AEQS, on peut donc en déduire :

$$v_f(\text{O}_3) = \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = v_2 = v_1 = v_7 + v_9$$

Il reste à appliquer la loi de Van't Hoff aux actes élémentaires (7) et (9) pour obtenir l'expression demandée :

$$v_f(\text{O}_3) = v_7 + v_9 = (k_7[\text{CH}_3\text{O}_2] + k_9[\text{HO}_2])[\text{NO}]$$

9) L'énoncé suggère ici d'appliquer l'AEQS à tous les intermédiaires réactionnels. On obtient ainsi :

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = v_5 - v_6 \xrightarrow{\text{AEQS}} v_5 = v_6$$

$$\frac{d[\text{CH}_2\text{O}_2]}{dt} = v_6 - v_7 \xrightarrow{\text{AEQS}} v_6 = v_7$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{O}]}{dt} = v_7 - v_8 \xrightarrow{\text{AEQS}} v_7 = v_8$$

$$\frac{d[\text{HO}_2]}{dt} = v_8 - v_9 \xrightarrow{\text{AEQS}} v_8 = v_9$$

$$\frac{d[\text{HO}]}{dt} = -v_5 + v_9 \xrightarrow{\text{AEQS}} v_5 = v_9$$

De toutes ces relations, on déduit que toutes les vitesses des étapes (5) à (9) sont égales en régime stationnaire :

$$v_5 = v_6 = v_7 = v_8 = v_9$$

10) Comme établi à la question 8, $v_f(\text{O}_3) = v_7 + v_9$. Mais comme toutes les vitesses v_5 à v_9 sont égales, on peut exprimer $v_f(\text{O}_3)$ à partir d'une seule vitesse, au choix :

$$v_f(\text{O}_3) = 2v_5 = 2v_6 = 2v_7 = 2v_8 = 2v_9$$

Ainsi, pour exprimer $v_f(\text{O}_3)$ en fonction de $[\text{HO}]$ et $[\text{CH}_4]$ seulement, c'est l'expression de v_5 qu'il faut utiliser. La loi de Van't Hoff donne en effet :

$$v_f(\text{O}_3) = 2v_5 = 2k_5[\text{CH}_4][\text{HO}]$$

Pour exprimer $v_f(\text{O}_3)$ en fonction de $[\text{HO}_2]$ et $[\text{NO}]$ seulement, c'est l'expression de v_9 qu'il faut utiliser. La loi de Van't Hoff donne alors :

$$v_f(O_3) = 2v_9 = 2k_9[HO_2][NO]$$

11) Lorsque le terme A prédomine, on a $P(HO_x) \approx 2k_{10}[HO_2]^2$, donc :

$$[HO_2] = \sqrt{\frac{P(HO_x)}{2k_{10}}}$$

En injectant cette relation dans la dernière expression de la question 10, on obtient :

Quand le terme A prédomine, la vitesse de formation de l'ozone vérifie :

$$v_f(O_3) = 2k_9 \sqrt{\frac{P(HO_x)}{2k_{10}}} \times [NO]$$

La vitesse de formation de l'ozone est alors directement proportionnelle à la concentration de NO dans l'atmosphère, qui est l'un des « NO_x ». C'est pourquoi ce régime est appelé « NO_x limitant ».

12) Lorsque le terme B prédomine, on a $P(HO_x) \approx k_4[NO_2][HO][M]$, donc :

$$[HO] = \frac{P(HO_x)}{k_4[NO_2][M]}$$

En injectant cette relation dans la première expression de la question 10, on obtient :

Quand le terme B prédomine, la vitesse de formation de l'ozone vérifie :

$$v_f(O_3) = 2k_5 \frac{P(HO_x)}{k_4[NO_2][M]} \times [CH_4]$$

La vitesse de formation de l'ozone est alors proportionnelle à la concentration de CH₄ dans l'atmosphère, qui est l'un des COV (composés organiques volatils). C'est pourquoi ce régime est appelé « COV limitant ».