

PCSI 2016/2017

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°2

I) Suivi de la décomposition du bleu brillant par l'eau de javel

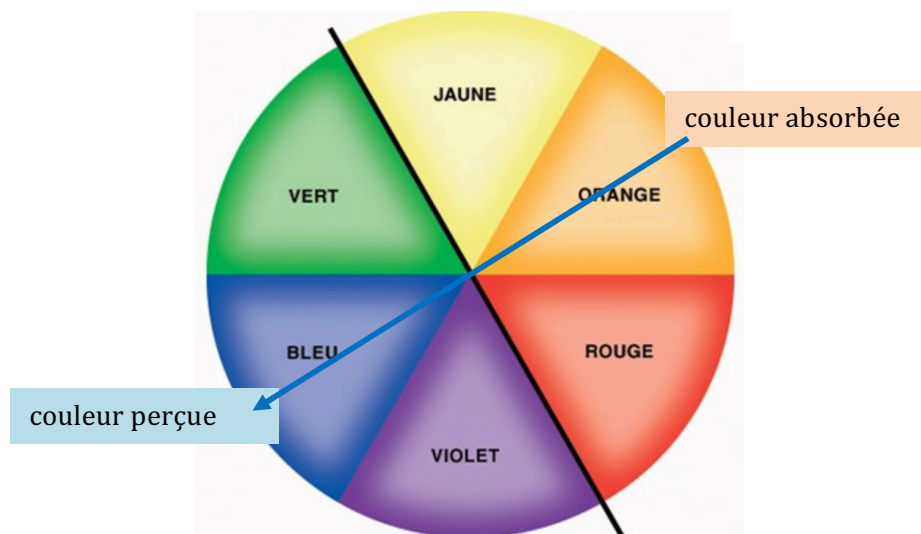
Suivi spectrophotométrique de la réaction

1) Pour réaliser des mesures d'absorbance dans le but de les relier à la concentration d'une espèce colorée, la longueur d'onde à choisir est généralement celle du **maximum d'absorption**. On relève sur le spectre (document 1) :

$$\lambda_{max} = 630 \text{ nm}$$

Justification : ce choix permet à la fois d'avoir la meilleure sensibilité (détection de faibles concentrations) tout en réduisant au maximum l'imprécision des mesures dues à l'incertitude sur la longueur d'onde ($\frac{dA}{d\lambda}$ est nulle pour $\lambda = \lambda_{max}$).

Si le colorant E133 nous apparaît bleu lorsqu'il est éclairé en lumière blanche, c'est qu'il absorbe essentiellement la **couleur complémentaire** du bleu, c'est-à-dire la couleur orange (longueur d'onde voisine de 630 nm), comme on le voit sur le cercle chromatique :



2) On se réfère au document 3 pour le schéma et les notations.

Réaliser le « blanc », c'est mesurer l'intensité lumineuse $I_{T,B,\lambda}$ après traversée d'une **cuve de référence** identique à la cuve de mesure mais remplie uniquement de solvant.

L'absorbance est alors définie par :

$$A = \log \left(\frac{I_{T,B,\lambda}}{I_{T,\lambda}} \right)$$

3) On détermine le volume V_p de solution mère à prélever pour la dilution, sachant que la solution fille a pour concentration :

$$c = \frac{c_0 V_p}{V}$$

On en déduit :

$$V_p = \frac{c}{c_0} V = 10,0 \text{ mL}$$

Le protocole pour réaliser la dilution est alors le suivant :

- On prélève la solution mère avec une **pipette jaugée** de 10 mL ;
- On introduit ce prélèvement dans une **fiolle jaugée** de 25 mL ;
- On ajoute de l'eau distillée en agitant régulièrement ;
- On procède à la mise au trait, puis on agite une dernière fois.

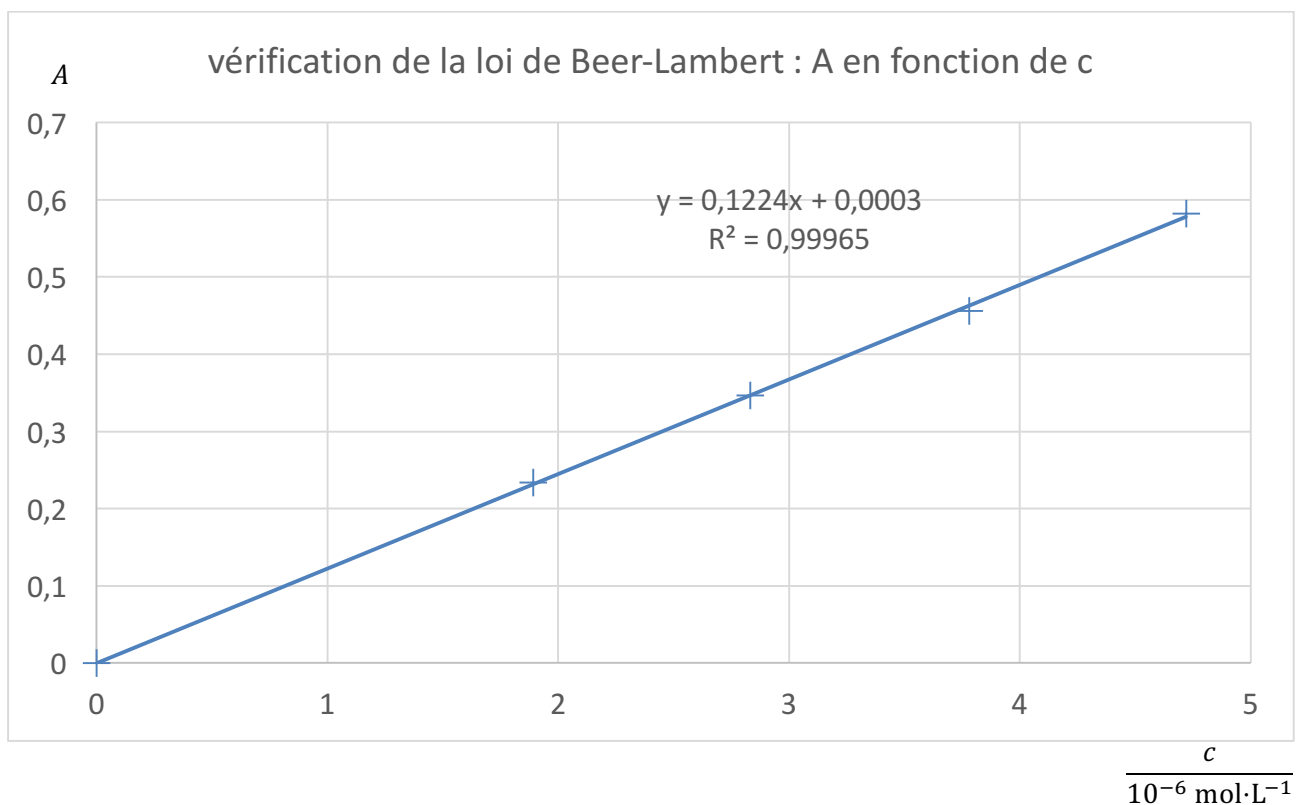
4) Pour une solution contenant un unique soluté coloré, la loi de Beer-Lambert s'écrit :

$$A = \epsilon \cdot \ell \cdot c$$

...où c est la concentration de ce soluté, en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; ϵ est son coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde choisie, en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; ℓ est la longueur de cuve traversée par le rayon lumineux, en cm ; A est l'absorbance, sans unité.

L'expérience décrite au document 2 a pour but de vérifier que l'absorbance A est bien une fonction linéaire de la concentration c .

Pour cela, il faut porter les points expérimentaux ($c_i; A_i$) sur un graphe, et vérifier s'ils sont alignés avec l'origine.



Après le tracé de la droite de régression linéaire, on constate que les points passent au plus près de celle-ci et sont disposés sans courbure apparente. Le coefficient de corrélation est très bon car comporte trois « 9 », ce qui confirme la bonne qualité apparente de l'alignement. Enfin, l'ordonnée à l'origine est inférieure à 0,001, qui est la précision à laquelle étaient relevées les absorbances dans le tableau fourni. Un passage par l'origine est donc tout à fait plausible.

Les résultats expérimentaux vérifient bien que A est proportionnelle à c .

Le coefficient directeur $a = 0,122 \cdot 10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ de la droite de régression est identifiable au coefficient $\epsilon \cdot \ell$ de la loi de Beer-Lambert. On en déduit : $\epsilon = \frac{a}{\ell}$ avec $\ell = 1,00 \text{ cm}$, soit :

$$\epsilon = 1,22 \cdot 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

5) L'absorbance A est ici directement proportionnelle à la concentration [E133] du colorant, tous les autres solutés étant incolores. Le suivi de A en fonction du temps permet donc de réaliser le suivi cinétique en temps réel de la réaction de décomposition de ce colorant.

Étude cinétique

6) On calcule les concentrations des deux réactifs dans le mélange initial :

$$[\text{E133}]_0 = \frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2} = 4,37 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{ClO}^-]_0 = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2} = 5,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ainsi, on constate que $[\text{ClO}^-]_0$ est **plus de cent fois supérieure** à $[\text{E133}]_0$. Il en résulte que la concentration de ClO^- restera sensiblement constante pendant tout le suivi cinétique : $[\text{ClO}^-]_t \approx [\text{ClO}^-]_0$. Seule la concentration du colorant E133 variera donc notablement ; on ne pourra donc déterminer que l'ordre partiel par rapport à ce colorant. C'est une situation de **dégénérescence de l'ordre**.

7) Comme $[\text{ClO}^-]_t \approx [\text{ClO}^-]_0$, la loi de vitesse $v = k \times [\text{E133}]^\alpha \times [\text{ClO}^-]^\beta$ se simplifie en :

$$v = k_{app} \times [\text{E133}]^\alpha, \text{ avec } k_{app} = k \times [\text{ClO}^-]_0^\beta$$

8) Si $\alpha = 1$, alors la réaction a l'apparence d'une réaction de décomposition d'ordre 1, d'équation différentielle $v = -\frac{d[\text{E133}]}{dt} = k_{app}[\text{E133}]$, qui s'intègre en :

$$[\text{E133}] = [\text{E133}]_0 \exp(-k_{app}t)$$

En multipliant les deux termes de cette égalité par $\epsilon \ell$ de la loi de Beer-Lambert, cette relation se convertit directement en absorbance :

$$A = A_0 \exp(-k_{app}t)$$

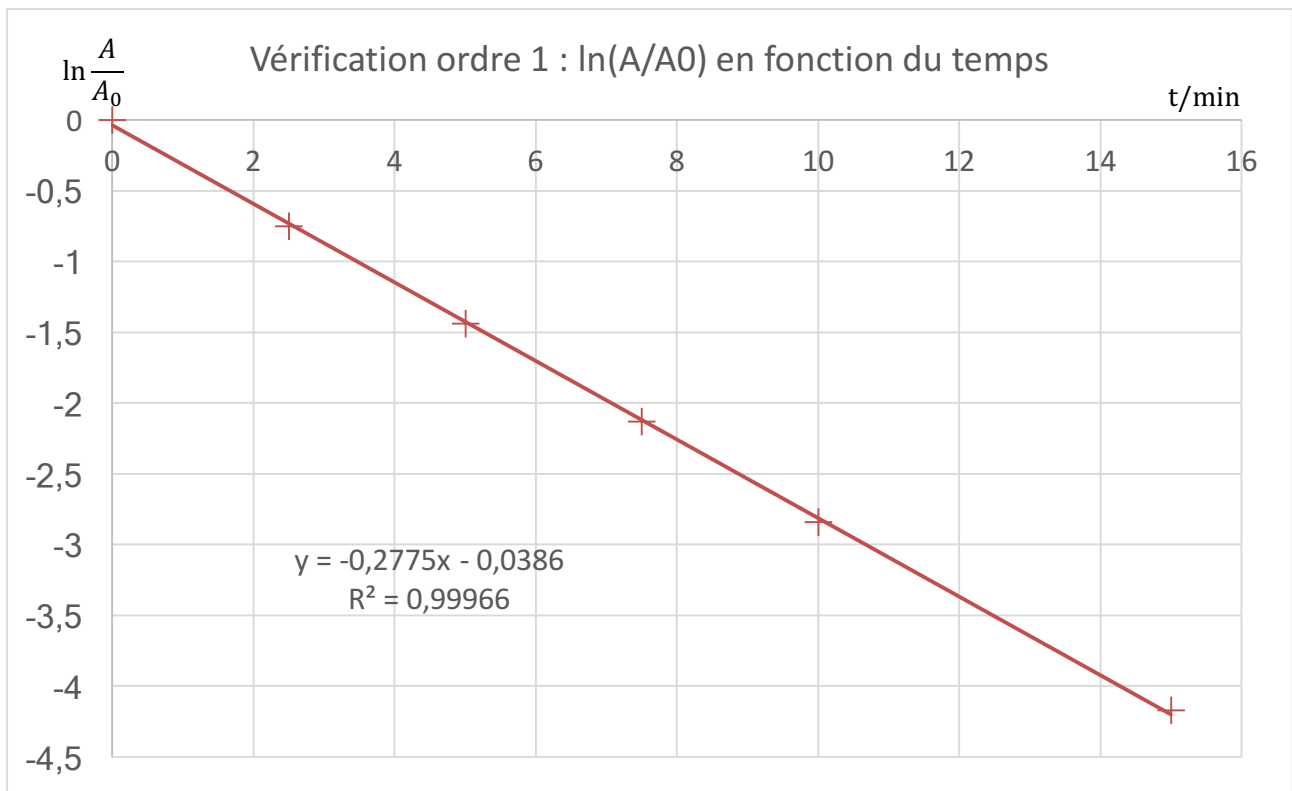
D'où :

$$\frac{A}{A_0} = \exp(-k_{app}t)$$

On linéarise en passant au logarithme, ce qui donne la relation demandée :

$$\ln \frac{A}{A_0} = -k_{app} \times t$$

9) Pour savoir si cette loi est suivie par les résultats expérimentaux présentés dans le tableau, il faut porter les points $(t_i; \ln \frac{A_i}{A_0})$ sur un graphe (avec $A_0 = 0,582$) et constater l'alignement ou non des points avec l'origine.



Après le tracé de la droite de régression linéaire, on constate que les points passent au plus près de celle-ci et sont disposés sans courbure apparente. Le coefficient de corrélation est très bon car comporte trois « 9 », ce qui confirme la bonne qualité apparente de l'alignement. Enfin, l'ordonnée à l'origine vaut environ 0,04, ce qui semble être du même ordre de grandeur que l'écart entre chaque point et la droite de régression. Un passage par l'origine est donc plausible.

Les résultats expérimentaux vérifient la loi modèle.
L'ordre $\alpha = 1$ est donc bien confirmé.

Par identification avec la loi modèle, la constante k_{app} est l'opposé du coefficient directeur de la droite de régression. On trouve donc :

$$k_{app} = 0,278 \text{ min}^{-1}$$

10) Le calcul de la nouvelle concentration apportée de ClO^- donne :

$$[\text{ClO}^-]'_0 = \frac{c_3 V_2}{V_1 + V_2} = 2,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cette concentration est toujours beaucoup plus grande que $[\text{E133}]_0 = 4,37 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, d'un facteur environ 50. **Il y a donc toujours dégénérescence de l'ordre.**

La même étude que précédemment donne à nouveau des points alignés si on porte $\ln \frac{A}{A_0}$ en fonction du temps, avec un coefficient de corrélation très bon $R^2 = 0,9995$ (toujours dû au fait que $\alpha = 1$). Le coefficient directeur de la droite de régression vaut cette fois $-0,141 \text{ min}^{-1}$, ce qui donne une nouvelle valeur $k'_{app} = 0,141 \text{ min}^{-1}$.

La constante cinétique apparente a changé de valeur entre les deux expériences, précisément parce qu'elle dépend de la concentration initiale de ClO^- , comme on l'a montré à la question 7 : $k_{app} = k \times [\text{ClO}^-]_0^\beta$.

En écrivant cette relation pour les deux expériences et en passant au logarithme, on trouve :

$$\ln k_{app} = \ln k + \beta \ln [\text{ClO}^-]_0 \text{ et } \ln k'_{app} = \ln k + \beta \ln [\text{ClO}^-]'_0$$

En soustrayant ces relations, on obtient :

$$\ln \frac{k_{app}}{k'_{app}} = \beta \ln \frac{[\text{ClO}^-]_0}{[\text{ClO}^-]'_0}$$

Finalement, on en tire :

$$\beta = \frac{\ln \frac{k_{app}}{k'_{app}}}{\ln \frac{[\text{ClO}^-]_0}{[\text{ClO}^-]'_0}} \approx 0,98$$

On sait que β est entier (car l'énoncé nous dit que l'ordre global est entier, or on sait déjà que $\alpha = 1$).
On en déduit :

$$\beta = 1$$

11) Sachant maintenant que $\beta = 1$, on peut déduire k des relations $k_{app} = k \times [\text{ClO}^-]_0$ pour les deux expériences :

$$1^{\text{ère}} \text{ expérience : } k = \frac{k_{app}}{[\text{ClO}^-]_0} = 544 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

$$2^{\text{ème}} \text{ expérience : } k = \frac{k'_{app}}{[\text{ClO}^-]'_0} = 552 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

On retiendra :

$$k = 5,5 \cdot 10^2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

II) Formation de carbure de silicium par CVD

1) Par définition, le quotient réactionnel s'exprime en fonction des activités a_i des constituants de l'équation de la réaction par :

$$Q = \frac{a_{\text{SiC}_{(s)}} a_{\text{HCl}_{(g)}}^3}{a_{\text{MTS}_{(g)}}}$$

$a_{\text{SiC}_{(s)}} = 1$ car c'est un corps condensé pur ; $a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$ pour les constituants gazeux, avec p_i leur pression partielle.

On trouve donc :

$$Q = \frac{p_{\text{HCl}}^3}{p_{\text{MTS}}(p^\circ)^2}$$

2) On dresse un tableau d'avancement en quantité de matière :

	MTS _(g)	SiC _(s)	HCl _(g)
quantités apportées	n	0	0
quantités à l'avancement ξ	$n - \xi$	ξ	3ξ

Le taux de décomposition du MTS est défini par : $\alpha = \frac{\xi}{n}$. On remplace donc ξ par αn dans les expressions du tableau, pour trouver :

$$\text{Pour un taux d'avancement } \alpha, \text{ les quantités sont : } \\ n_{\text{MTS}} = n(1 - \alpha) ; n_{\text{SiCl}} = \alpha n ; n_{\text{HCl}} = 3\alpha n$$

La phase gazeuse est constituée du mélange de MTS et de HCl, soit une quantité de matière totale de gaz de $n_{tot} = n_{\text{MTS}} + n_{\text{HCl}} = n(1 - \alpha) + 3\alpha n = n(1 + 2\alpha)$. La fraction molaire d'un constituant dans

une phase est définie par $x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$, on en déduit :

Pour un taux d'avancement α , les fractions molaires dans la phase gazeuse sont :

$$x_{\text{MTS}} = \frac{1 - \alpha}{1 + 2\alpha} \text{ et } x_{\text{HCl}} = \frac{3\alpha}{1 + 2\alpha}$$

3) Pour trouver la valeur de α_{eq} on applique **la loi de l'équilibre chimique**, c'est-à-dire qu'on exprime qu'à l'équilibre, le quotient réactionnel est égal à la constante d'équilibre $K^\circ = 10$ à $T_1 = 863 \text{ K}$:

$$Q_{eq} = K^\circ = 10$$

$$\frac{p_{\text{HCl},eq}^3}{p_{\text{MTS},eq} (p^\circ)^2} = 10$$

Comme la pression totale p est fournie et constante, il est judicieux d'exprimer les pressions partielles par la relation de Dalton des gaz parfaits : $p_i = x_i \times p$, d'autant plus que les fractions molaires ont été établies en fonction de α à la question précédente. On obtient alors :

$$\frac{x_{\text{HCl},eq}^3}{x_{\text{MTS},eq}} \times \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^2 = 10$$

Or $p = p^\circ$ ici, donc :

$$\frac{x_{\text{HCl},eq}^3}{x_{\text{MTS},eq}} = 10$$

$$\frac{(3\alpha_{eq})^3}{(1 - \alpha_{eq})(1 + 2\alpha_{eq})^2} = 10$$

On développe cette expression, ce qui conduit à l'équation de degré 3 suivante :

$$67\alpha_{eq}^3 - 30\alpha_{eq} - 10 = 0$$

On sait que $0 < \alpha_{eq} < 1$ car il s'agit d'un taux d'avancement. Le polynôme $67\alpha_{eq}^3 - 30\alpha_{eq} - 10$ admet donc nécessairement une unique racine dans l'intervalle $]0; 1[$. On peut la déterminer sur une calculatrice graphique en traçant la fonction $67\alpha_{eq}^3 - 30\alpha_{eq} - 10$ et en déterminant son point d'annulation (fonction curseur et zoom), ou en procédant par dichotomie (on teste $\alpha_{eq} = 0,5$, puis $0,75$, ... jusqu'à trouver la valeur qui donne la valeur la plus proche de 0 possible pour le polynôme). On trouve :

Le taux d'avancement à l'équilibre à 863 K est de $\alpha_{eq} = 0,797$.

4) L'expression générale du quotient réactionnel faisant intervenir la pression totale p est :

$$Q = \frac{x_{\text{HCl}}^3}{x_{\text{MTS}}} \times \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^2$$

Dans une situation d'équilibre, on a $Q = K^\circ$. Si on admet qu'on augmente la pression p sans changer la température (donc à K° constant) ni les fractions molaires, alors **Q va augmenter** puisque p est au numérateur. **Q deviendra donc supérieur à K°** : le système sera hors d'équilibre, et tendra à évoluer spontanément **dans le sens indirect** pour retrouver l'équilibre.

Si on augmente la pression de manière isotherme à partir de l'état d'équilibre, le système tend à reformer du MTS.

5) Cette phrase amène deux remarques :

- tout d'abord, cela signifie que la réaction est **très favorable thermodynamiquement**. À

$T_1 = 863 \text{ K}$, $K^\circ_{T_1}$ ne valait que 10 ; à cette nouvelle température $T_2 = 1200 \text{ K}$, la constante doit être beaucoup plus grande : $K^\circ_{T_2} \gg 1$.

- d'autre part, l'énoncé déclare que la réaction « peut être considérée comme totale »... ce qui suggère qu'elle ne l'est pas rigoureusement. En effet, le réactif étant un gaz en mélange, **il ne peut pas disparaître totalement**, la rupture d'équilibre est impossible (sinon la pression partielle p_{MTS} tendrait vers zéro, et donc Q tendrait vers $+\infty$, ce qui est impossible sans passer par $Q = K^\circ_{T_2}$, quelle que soit cette valeur). En conclusion : la réaction est **quasi-totale**, mais pas rigoureusement totale.

6) Le temps de demi-réaction est ici la durée nécessaire que la concentration initiale du réactif (le MTS) soit divisée par 2.

L'analyse précise des trois courbes cinétiques fournies montre que la durée pour passer de 0,30 à 0,15 mol·L⁻¹ (courbe du haut), la durée pour passer de 0,20 à 0,10 mol·L⁻¹ (courbe du milieu) et la durée pour passer de 0,10 à 0,05 mol·L⁻¹ (courbe du bas) sont toutes les trois identiques et valent :

$$t_{\frac{1}{2}} = 20,8 \text{ min quelle que soit la concentration initiale de MTS.}$$

Par ailleurs, on sait que le fait que le temps de demi-réaction soit **indépendant de la concentration initiale en réactif** est une caractéristique des réactions d'ordre 1. On en déduit :

La réaction de décomposition du MTS est une réaction d'ordre 1.

7) La définition de la vitesse de la réaction est :

$$v = - \frac{d[\text{MTS}]}{dt}$$

Par ailleurs, on vient d'établir que la réaction était d'ordre 1, sa loi de vitesse est donc :

$$v = k \times [\text{MTS}]$$

En égalant ces expressions on en déduit l'équation différentielle que vérifie la concentration de MTS en fonction du temps :

$$- \frac{d[\text{MTS}]}{dt} = k \times [\text{MTS}]$$

On peut l'écrire sous une forme plus classique :

$$\frac{d[\text{MTS}]}{dt} + k \times [\text{MTS}] = 0$$

8) Il faut résoudre l'équation différentielle précédente.

On peut, pour cela, l'écrire sous la forme :

$$\frac{d[\text{MTS}]}{[\text{MTS}]} = -k \times dt$$

Puis intégrer cette relation entre $t = 0$, où la concentration de MTS vaut $[\text{MTS}]_0$, et un instant t quelconque, où elle vaut $[\text{MTS}]_t$:

$$\int_{[\text{MTS}]_0}^{[\text{MTS}]_t} \frac{d[\text{MTS}]}{[\text{MTS}]} = -k \int_0^t dt'$$

Les intégrations donnent :

$$[\ln[\text{MTS}]]_{[\text{MTS}]_0}^{[\text{MTS}]_t} = -kt$$

$$\ln[\text{MTS}]_t - \ln[\text{MTS}]_0 = -kt$$

$$\ln[\text{MTS}]_t = \ln[\text{MTS}]_0 - kt$$

Finalement, le passage à l'exponentielle donne :

$$[\text{MTS}]_t = [\text{MTS}]_0 \cdot \exp(-kt)$$

9) Le « temps de trois-quarts de réaction » est la durée pour que la réaction atteigne les trois-quarts de son avancement maximal... À cet instant, il ne reste donc plus que **le quart de la quantité initiale de MTS**. On a donc :

$$\frac{[\text{MTS}]_0}{4} = [\text{MTS}]_0 \cdot \exp\left(-kt_{\frac{3}{4}}\right)$$

$$\frac{1}{4} = \exp\left(-kt_{\frac{3}{4}}\right)$$

$$-\ln 4 = -kt_{\frac{3}{4}}$$

On en déduit :

$$t_{\frac{3}{4}} = \frac{\ln 4}{k}$$

10) Le temps de demi-réaction a pour expression $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$ (relation du cours, ou redémontrée comme à la question précédente avec $\frac{[\text{MTS}]_0}{2}$).

D'où le rapport demandé :

$$\frac{t_{\frac{3}{4}}}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{\ln 4}{\ln 2} = \frac{2 \ln 2}{\ln 2} = 2$$

$$\frac{t_{\frac{3}{4}}}{t_{\frac{1}{2}}} = 2$$

Pour le vérifier sur les courbes fournies, on mesure le temps de trois-quarts de réaction, qui est la durée pour que la concentration atteigne $\left(\frac{0,30}{4} = 0,075\right) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour la courbe du haut, $\left(\frac{0,20}{4} = 0,05\right) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour la courbe du milieu et $\left(\frac{0,10}{4} = 0,025\right) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour la courbe du bas. On trouve dans tous les cas une durée de 41,6 min, qui est bien le double du temps de demi-réaction trouvé à la question 6.

Tout ceci est bien cohérent avec un ordre 1 pour la réaction.

11) Si le temps de demi-réaction $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$ est divisé par 20, cela signifie que la constante cinétique est multipliée par 20.

Or la constante cinétique suit la loi d'Arrhenius :

$$k_{(T_2)} = \mathcal{A} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)$$

À la température T_3 , on a donc :

$$k_{(T_3)} = 20k_{(T_2)} = \mathcal{A} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_3}\right)$$

En divisant ces deux relations, on trouve :

$$20 = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2}\right)\right)$$

$$\ln 20 = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2}\right) = -\frac{E_a}{R} \frac{(T_2 - T_3)}{T_2 T_3}$$

Finalement, on trouve :

$$E_a = \frac{RT_2 T_3 \ln 20}{T_3 - T_2} = 388 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

III) Décomposition du pentaoxyde de diazote

1) - Le fait que le graphe de $\ln(P_{\text{N}_2\text{O}_5})$ en fonction du temps conduise à des points alignés laisse penser à une décroissance exponentielle de la quantité de réactif, donc à une décomposition d'ordre 1. Pour le justifier rigoureusement, on établit la loi modèle en pression.

Pour une réaction de décomposition d'ordre 1 à volume constant, la loi de vitesse intégrée usuelle en concentrations est (en résolvant l'équation différentielle de l'ordre 1 : $-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$) :

$$[\text{N}_2\text{O}_5] = [\text{N}_2\text{O}_5]_0 \exp(-kt)$$

Or la pression partielle $P_{\text{N}_2\text{O}_5}$ est la pression qu'aurait le gaz N_2O_5 s'il était seul dans l'enceinte, de volume V à la température T . D'après la loi des gaz parfaits, cette pression est liée à la quantité $n_{\text{N}_2\text{O}_5}$ par :

$$P_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_5} RT}{V}$$

... et donc à la concentration $[\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_5}}{V}$ par :

$$P_{\text{N}_2\text{O}_5} = [\text{N}_2\text{O}_5] RT$$

Il suffit donc de multiplier les deux termes de la loi de vitesse intégrée par la constante RT pour la convertir en pression (P_0 est la pression initiale dans l'enceinte où on suppose qu'on a apporté une quantité n_0 de N_2O_5 seul) :

$$P_{\text{N}_2\text{O}_5} = P_0 \exp(-kt)$$

En linéarisant, par passage au logarithme, on trouve :

$$\ln P_{\text{N}_2\text{O}_5} = \ln P_0 - kt$$

Cette loi modèle est bien une loi affine de $\ln P_{\text{N}_2\text{O}_5}$ en fonction du temps. Les résultats expérimentaux montrent qu'elle est suivie lors de cette expérience, on conclut :

La réaction de décomposition de N_2O_5 est une réaction d'ordre 1.

- Pour une réaction d'ordre 1, on montre (en posant $[\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{2}$ dans la loi de vitesse intégrée) que le temps de demi-réaction τ est lié à la constante cinétique par :

$$\tau = \frac{\ln 2}{k}$$

Or l'énoncé signale qu'on a mesuré un temps de demi-réaction de $\tau = 8,0 \text{ s}$ à 140°C . D'où la valeur de la constante cinétique à cette température :

$$k = \frac{\ln 2}{\tau} = 0,087 \text{ s}^{-1}$$

- Le temps de demi-réaction d'une réaction de décomposition d'ordre 1 est indépendant de la quantité

initiale de réactif (comme le montre l'expression $\tau = \frac{\ln 2}{k}$). En partant d'une quantité deux fois moindre de N_2O_5 , on mesurera donc toujours :

$$\tau = 8,0 \text{ s}$$

- La pression totale qui règne dans une enceinte est liée à la quantité totale de matière de gaz n_{tot} par la loi des gaz parfaits :

$$P = \frac{n_{tot}RT}{V}$$

On détermine la quantité de matière de chaque gaz par un tableau d'avancement et on les ajoute pour exprimer n_{tot} :

	N_2O_5	NO_2	O_2
quantités apportées	n_0	0	0
quantités à l'avancement ξ	$n_0 - \xi$	2ξ	$\frac{\xi}{2}$

On en tire :

$$n_{tot} = n_0 - \xi + 2\xi + \frac{\xi}{2} = n_0 + \frac{3}{2}\xi$$

Donc :

$$P = \left(n_0 + \frac{3}{2}\xi\right) \frac{RT}{V}$$

Comme on recherche l'expression de P en fonction du temps, il faut exprimer l'avancement en fonction du temps, à partir de la loi intégrée de la vitesse établie précédemment :

$$P_{N_2O_5} = P_0 \exp(-kt)$$

soit en divisant les deux termes par $\frac{RT}{V}$:

$$(n_0 - \xi) = n_0 \exp(-kt)$$

$$\xi = n_0(1 - \exp(-kt))$$

... que l'on introduit dans l'expression de la pression :

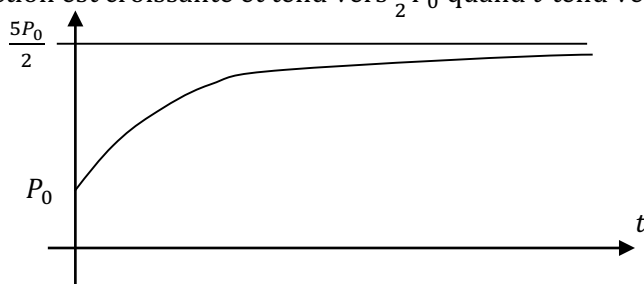
$$P = \left(n_0 + \frac{3}{2}n_0(1 - \exp(-kt))\right) \frac{RT}{V}$$

$$P = \left(\frac{n_0RT}{V}\right) \left(1 + \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\exp(-kt)\right)$$

Or $\frac{n_0RT}{V} = P_0$, donc on trouve finalement :

$$P = \frac{P_0}{2} (5 - 3 \exp(-kt))$$

Cette fonction est croissante et tend vers $\frac{5}{2}P_0$ quand t tend vers $+\infty$, d'où l'allure demandée :



2) a) Les différentes étapes d'un mécanisme réactionnel sont des actes élémentaires, c'est-à-dire décrivent des processus microscopiques. **L'écriture de leur équation est unique**, on ne peut pas la modifier et les nombres stœchiométriques représentent la molécularité.

Ici, dans l'étape 2, une molécule NO_2 entre en collision avec une molécule NO_3 , elle lui communique ainsi une partie de son énergie cinétique, ce qui provoque la rupture d'une des liaisons N – O de NO_3 .

b) On applique à NO_3 et NO l'**approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)**, qui stipule que lorsque des intermédiaires réactionnels sont très réactifs, leur concentration reste très faible devant celle des réactifs et produits et, après une courte durée d'induction, la vitesse à laquelle ils sont créés est sensiblement égale à la vitesse à laquelle ils sont détruits.

Pour NO_3 , sa variation temporelle s'écrit :

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2$$

... donc d'après l'AEQS, on en déduit :

$$v_1 \approx v_{-1} + v_2$$

Pour NO , sa variation temporelle s'écrit :

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = v_2 - v_3$$

... donc d'après l'AEQS, on en déduit :

$$v_2 \approx v_3$$

c) D'après l'équation globale de la réaction macroscopique de décomposition du pentaoxyde de diazote, la vitesse peut être définie de trois façons différentes :

$$v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$$

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$$

$$v = 2 \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

Or en exprimant ces différentes variations temporelles à l'aide du mécanisme et en les simplifiant à l'aide des égalités tirées de l'AEQS, on établit :

$$v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -(-v_1 + v_{-1} - v_3) = v_1 - v_{-1} + v_3 = v_2 + v_2 = 2v_2$$

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{1}{2} (v_1 - v_{-1} - v_2 + v_2 + 3v_3) = \frac{1}{2} (v_2 + 3v_2) = 2v_2$$

$$v = 2 \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = 2v_2$$

En régime quasi-stationnaire, **les trois définitions de la vitesse donnent la même expression : $v = 2v_2$** .

d) La loi de Van't Hoff appliquée à l'acte élémentaire 2 donne :

$$v_2 = k_2[\text{NO}_3][\text{NO}_2]$$

Or la première relation obtenue par l'AEQS conduit à :

$$k_1[\text{N}_2\text{O}_5] = (k_{-1} + k_2)[\text{NO}_3][\text{NO}_2]$$

$$[\text{NO}_3][\text{NO}_2] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [\text{N}_2\text{O}_5]$$

Donc :

$$v_2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{N}_2\text{O}_5]$$

On trouve donc une loi de vitesse :

$$v = 2v_2 = \frac{2k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [\text{N}_2\text{O}_5]$$

Conclusion :

Le mécanisme conduit bien à une réaction d'ordre 1 par rapport à N_2O_5 ,
et l'expression de la constante cinétique est : $k = \frac{2k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$