Corrigé exercice 1

LOI D'ARRHENIUS

1) Équation de la réaction de décomposition de N_2O_5 :

$$\boxed{N_2O_5 = 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2}$$

Remarques :

- La transformation se déroulant uniquement en phase gazeuse, on ne précisera pas l'indice « g » pour chaque constituant physico-chimique pour alléger l'écriture ;

- L'énoncé demandait de choisir un nombre stœchiométrique de 1 *devant* N_2O_5*. En l'absence de cette indication, on aurait pu choisir de multiplier tous les nombres stœchiométriques précédents par* 2 *et écrire* $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$*. Cela représenterait la même réaction chimique.*
Cependant, comme $v = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{d[A_i]}{dt}$*, la vitesse de réaction associée, et donc la constante cinétique, seraient divisées par 2.*

2) L'énoncé indique que la réaction admet un ordre α (qui a été déterminé par une « étude cinétique » non précisée). On en déduit que la loi de vitesse s'écrit :

$$v = k \cdot [N_2O_5]^\alpha$$

L'unité de k qui figure dans le tableau (s^{-1}) nous permet de retrouver l'ordre de la réaction par une analyse dimensionnelle :

$$[mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}s^{-1}] = [s^{-1}] \cdot [mol{\cdot}L^{-1}]^\alpha$$

dont on déduit immédiatement :

$$\boxed{\alpha = 1}$$

La loi de vitesse est donc :

$$\boxed{v = k \cdot [N_2O_5]}$$

3) Si la loi d'Arrhenius est vérifiée, alors la constante cinétique suit la loi :

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

où $\mathcal{A}$ est le facteur pré-exponentiel (ou facteur de fréquence) et E_a est l'énergie d'activation de cette réaction.

L'expression précédente se **linéarise** en passant au logarithme :

$$\ln k = \ln \mathcal{A} - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$$

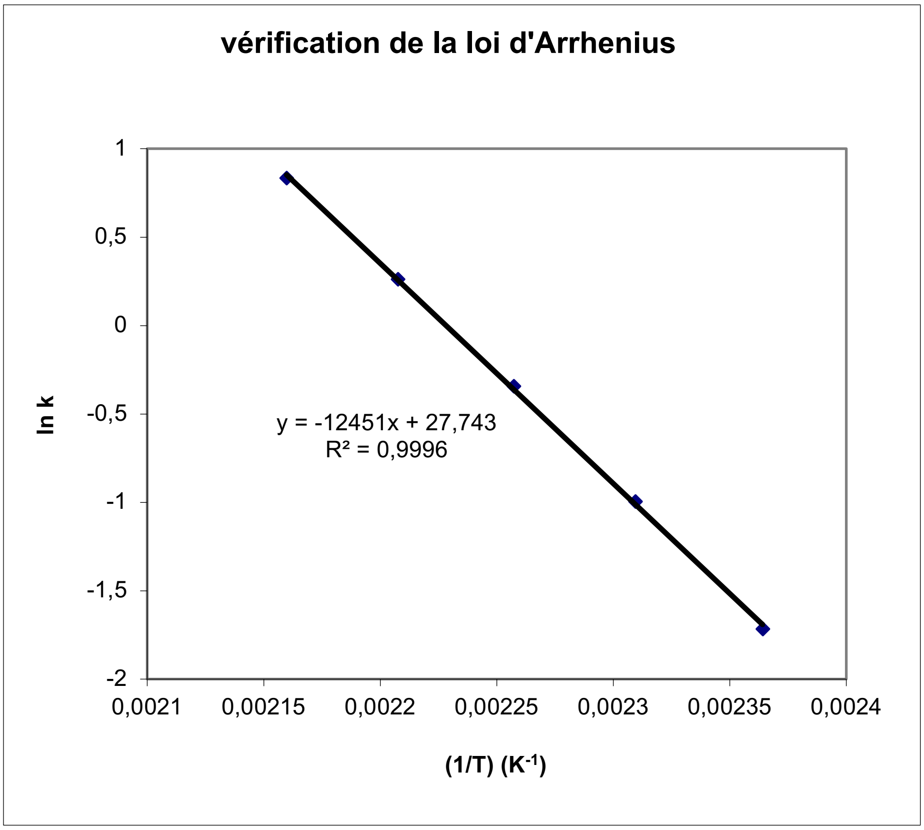
Remarque : en toute rigueur, on divise par la constante unitaire $k° = 1\ s^{-1}$ *avant de prendre le logarithme, afin que celui-ci soit sans dimension. L'expression rigoureusement correcte est donc :*
$ln\left(\frac{k}{k°}\right) = ln\left(\frac{\mathcal{A}}{k°}\right) - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$.
On admet en général de ne pas écrire la constante k° pour alléger l'écriture.

Pour vérifier la loi, il faut donc **porter les points expérimentaux** $\left(\boldsymbol{\frac{1}{T_i}};\ \mathbf{ln}\,\boldsymbol{k_i}\right)$ **sur un graphe** (la température absolue étant exprimée en **kelvins**) et vérifier que les points sont alignés.

On construit le tableau de valeurs (attention à ne pas perdre de chiffre significatif !!!) :

T/K	423	433	443	453	463
$\left(\frac{1}{T}\right)/(\mathrm{K}^{-1})$	$2{,}364 \cdot 10^{-3}$	$2{,}309 \cdot 10^{-3}$	$2{,}257 \cdot 10^{-3}$	$2{,}208 \cdot 10^{-3}$	$2{,}160 \cdot 10^{-3}$
$\ln k$	$-1{,}71$	$-0{,}99$	$-0{,}34$	$0{,}26$	$0{,}83$

Le tracé (réalisé ici avec Microsoft Excel) figure ci-dessous : les points paraissent alignés. On réalise la régression linéaire sur l'ensemble du tableau de valeurs. On obtient l'équation de la droite de régression, puis on la trace.



On s'aperçoit alors que les points sont tous très proches de la droite de régression. On ne dispose pas des « barres d'erreur » expérimentales sur chaque point, on peut tout au plus remarquer que les écarts entre les points et la droite semblent infimes par rapport aux écarts entre les points. De plus, les points sont disposés sans courbure apparente. Mais il faut aussi remarquer que l'on n'a que 5 points, ce qui un peu juste pour une fiabilité indiscutable.

On constate enfin que l'on a un bon coefficient de corrélation, car $R^2 = 0{,}9996$ est très proche de 1, ce qui est un indicateur qui confirme la qualité de la corrélation linéaire.

On peut donc conclure que les points sont bien alignés :

$$\boxed{\text{Les résultats de cette expérience suivent la loi d'Arrhenius.}}$$

La loi $\ln k = \ln \mathcal{A} - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$ est modélisée par la droite de régression $y = b + a \cdot x$, avec $b = 27{,}7$ et $a = -1{,}25 \cdot 10^4$ K (*ne pas oublier que a a une unité !)* :

Par identification, on peut donc trouver :

$$\ln \mathcal{A} = b = 27{,}7$$

… dont on déduit :

$$\boxed{\mathcal{A} = e^{27{,}7} = 1{,}1 \cdot 10^{+12}\ \mathrm{s}^{-1}}$$

Remarque : Comme l'ordonnée à l'origine est en fait ln $\left(\frac{\mathcal{A}}{k^\circ}\right)$*, on trouve bien l'unité :* s^{-1} *(il faudrait en toute rigueur écrire :* $\mathcal{A} = (e^{27{,}7}) \cdot k^\circ = 1{,}1 \cdot 10^{+12}\ s^{-1}$*).*

On trouve également :

$$-\frac{E_a}{R} = a = -1{,}25 \cdot 10^4\ \mathrm{K}$$

… d'où :

$$\boxed{E_a = 104\ \mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}}$$