

## Corrigé exercice 3

### DÉCOMPOSITION DU PENTAOXYDE DE DIAZOTE

1) D'après l'énoncé, la réaction de décomposition de  $N_2O_5$  est du premier ordre et  $V = Cte$  ; on peut donc écrire, dans un réacteur de volume constant :

$$v = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5]$$

La résolution de cette équation différentielle donne (voir cours) :

$$[N_2O_5] = [N_2O_5]_0 \exp(-kt) \quad (1)$$

$N_2O_5$  se comporte comme un gaz parfait. La pression partielle étant la pression qu'occuperait le gaz s'il était seul dans l'enceinte à la même température, on peut écrire :

$$p_{N_2O_5}V = n_{N_2O_5}RT, \text{ c'est-à-dire :}$$

$$p_{N_2O_5} = [N_2O_5]RT$$

Or la loi des gaz parfaits appliquée à  $t = 0$  s'écrit :

$$p_0V = n_0RT, \text{ où } n_0 \text{ est la quantité de matière initiale de } N_2O_5.$$

D'où :

$$p_0 = [N_2O_5]_0RT$$

En multipliant ses deux membres par  $RT$ , la relation (1) se transforme donc directement en :

$$p_{N_2O_5} = p_0 \exp(-kt)$$

2) Les gaz étant parfaits, on peut exprimer la pression  $p$  dans l'enceinte grâce à la loi :

$$pV = n_tRT, \text{ où } n_t \text{ désigne la quantité de matière totale de gaz à l'instant considéré.}$$

Soit  $\xi$  l'avancement de la réaction. On peut rassembler les quantités de matière dans le tableau suivant, en incluant une colonne pour exprimer  $n_t$  :

	$N_2O_5$	$NO_2$	$O_2$	total gaz
À $t = 0$	$n_0$	0	0	$n_0$
À $t$	$n_0 - \xi$	$2\xi$	$\frac{1}{2}\xi$	$n_0 + \frac{3}{2}\xi$

La quantité totale de gaz à chaque instant est obtenue par :

$$n_t = n_0 - \xi + 2\xi + \frac{1}{2}\xi = n_0 + \frac{3}{2}\xi$$

La pression dans l'enceinte vaut donc :

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

Il faut maintenant exprimer l'avancement en fonction du temps. On utilise pour cela à nouveau le fait que la réaction est d'ordre 1 :

$$[N_2O_5] = [N_2O_5]_0 \exp(-kt)$$

En multipliant de part et d'autre par le volume  $V$ , on trouve :

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

Donc  $\xi = n_0(1 - \exp(-kt))$ , que l'on introduit dans la pression totale, d'où :

$$p = \frac{RT}{V} n_0 \left( 1 + \frac{3}{2} (1 - \exp(-kt)) \right) = \frac{n_0 RT}{2V} (5 - 3 \exp(-kt))$$

Finalement, comme  $p_0 = \frac{n_0 RT}{V}$ , on trouve :

$$p = \frac{p_0}{2} (5 - 3 \exp(-kt))$$

Pour vérifier expérimentalement que la réaction suit bien cette loi à partir du tableau de valeurs fourni, il faut la **linéariser**, c'est-à-dire la transformer en une relation linéaire ou affine mettant en relation les grandeurs  $t$  et  $p$  de notre tableau de valeurs expérimentales. Pour cela, on l'écrit :

$$5p_0 - 2p = 3p_0 \exp(-kt)$$

...et on passe au logarithme (on sous-entend qu'on divise par la pression unitaire 1 mmHg les deux membres avant de passer au logarithme, afin de prendre le logarithme de grandeurs sans dimension) :

$$\ln(5p_0 - 2p) = \ln(3p_0) - kt$$

Cette relation est affine, mais le but de l'exercice est de déterminer l'unique valeur inconnue, qui est la constante cinétique  $k$ . Il est alors plus judicieux d'obtenir une relation linéaire en écrivant :

$$\ln(3p_0) - \ln(5p_0 - 2p) = kt$$

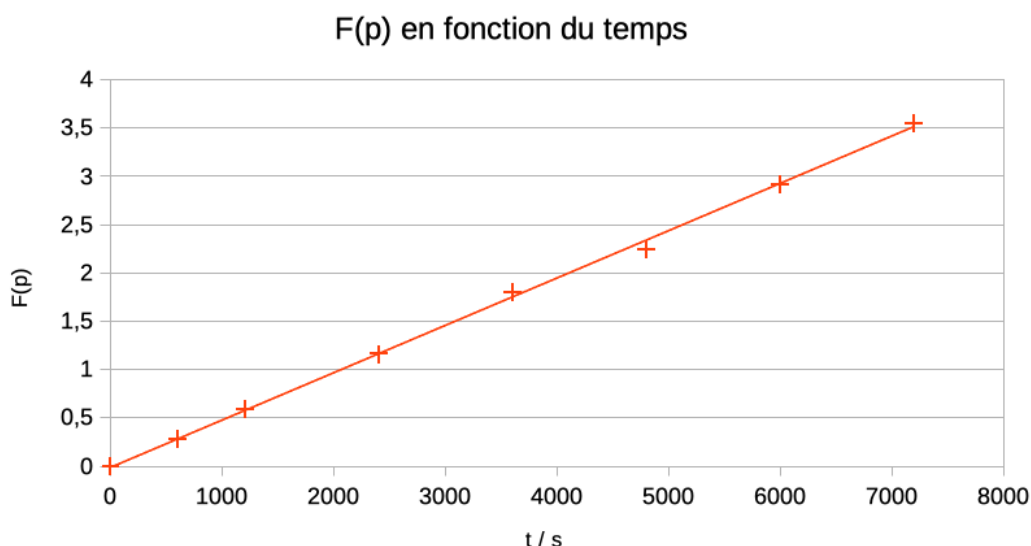
En conclusion :

Si on porte sur un graphe d'abscisse  $t$  et d'ordonnée  $F(p) = \ln(3p_0) - \ln(5p_0 - 2p)$  nos points expérimentaux, on va obtenir des points alignés avec l'origine.

Le but de l'exercice n'est pas en soi de vérifier la conformité des résultats expérimentaux avec cette loi modèle, puisque l'énoncé affirme dès le départ que l'ordre est 1.

De toutes façons, une telle validation ne serait pas possible puisqu'on ne dispose pas des incertitudes sur les mesures (on pourrait à la rigueur les reconstituer à partir d'une précision supposée d'un « demi-digit » ... mais ce serait trop fastidieux).

On peut tout de même représenter le graphe et tracer la courbe de tendance :



Les résidus semblent aléatoires et très faibles par rapport à l'écart entre les points. C'est une illustration de la bonne précision des mesures et de leur variabilité d'origine expérimentale.

La constante  $k$  est le facteur de proportionnalité entre  $t$  et  $F(p)$  (relation linéaire). Le meilleur moyen de l'obtenir, avec son incertitude, est donc de calculer tous les rapports  $\frac{F(p)}{t}$ , d'en faire la moyenne et de calculer l'écart-type sur cette moyenne :

	A	B	C	D
1	t	p	F(p)	k
2	s	mmHg		s-1
3				
4	0	348	0	
5	600	478	0,286405748	0,000477343
6	1200	581	0,5912409	0,000492701
7	2400	707	1,163917387	0,000484966
8	3600	784	1,803320292	0,000500922
9	4800	815	2,250334403	0,00046882
10	6000	842	2,925463078	0,000487577
11	7200	855	3,549617387	0,000493002
12				
13			moyenne	4,865E-04
14			écart-type	1,1E-05
15			inc-type moy	4,0E-06

On trouve donc :

$$k = 4,865 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$u(k) = 0,040 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

3) À l'instant  $t_1 = 2250 \text{ s}$  (temps de « deux tiers de réaction »), il reste le tiers de la concentration initiale de  $\text{N}_2\text{O}_5$ , donc :

$$[\text{N}_2\text{O}_5]_{t_1} = \frac{1}{3} [\text{N}_2\text{O}_5]_0$$

On cherche donc  $k$  telle que  $[\text{N}_2\text{O}_5]_0 \exp(-kt_1) = \frac{1}{3} [\text{N}_2\text{O}_5]_0$  et on trouve :

$$k = \frac{\ln 3}{t_1} = 4,8827 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

On indique que la précision sur la mesure de  $t_1$  est évaluée à  $P = 2 \text{ s}$ . On en déduit :  $u(t_1) = \frac{P}{\sqrt{3}} = 1,2 \text{ s}$ .

Par conséquent :

$$\frac{u(k)}{k} = \frac{u(t_1)}{t_1} = 0,053 \%$$

$$u(k) = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

Ainsi, d'après ce résultat, on trouve :

$$k = 4,8827 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$u(k) = 0,0025 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Pour tester la compatibilité de deux valeurs expérimentales, on réalise le test de l'écart normalisé (ou « z-score ») :

$$z = \frac{4,8827 \cdot 10^{-4} - 4,865 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{(40 \cdot 10^{-7})^2 + (25 \cdot 10^{-8})^2}} = 0,44$$

On trouve  $z < 2$  : **les deux résultats sont bien compatibles**. L'écart entre les deux valeurs peut être dû à l'incertitude expérimentale.

4) Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle la concentration du réactif a été divisée par 2 : on a donc à cet instant  $\tau$  :

$$[\text{N}_2\text{O}_5]_\tau = \frac{1}{2} [\text{N}_2\text{O}_5]_0$$

On cherche donc  $\tau$  tel que  $[\text{N}_2\text{O}_5]_0 \exp(-k\tau) = \frac{1}{2} [\text{N}_2\text{O}_5]_0$  et on trouve :

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} = 1419,59 \text{ s}$$

On a utilisé pour cela la valeur de  $k$  de la question 3, car c'était la plus précise relativement. On peut ainsi estimer l'incertitude :

$$\frac{u(\tau)}{\tau} = \frac{u(k)}{k} = \frac{u(t_1)}{t_1} = 0,053\%$$

$$u(\tau) = 0,75 \text{ s}$$

Le temps de demi-réaction vaut :  $\tau = 1419,59 \text{ s}$ , avec une incertitude  $u(\tau) = 0,75 \text{ s}$ .

Pour une réaction d'ordre 1, il est fondamental de retenir que le temps de demi-réaction est **indépendant de la concentration initiale en réactif**, donc ici de la pression initiale (si, bien sûr, on maintient constants le volume et la température).  $\tau$  ne dépend que de  $k$ , donc que de la température.

5) On veut que, pour  $t_2 = 1800 \text{ s}$ , la concentration de  $\text{N}_2\text{O}_5$  soit de  $0,05[\text{N}_2\text{O}_5]_0$ . La nouvelle constante de vitesse  $k'$  doit donc vérifier :

$$[\text{N}_2\text{O}_5]_0 \exp(-k't_2) = 0,05[\text{N}_2\text{O}_5]_0$$

À la température  $T'$ , la constante de vitesse doit donc valoir :

$$k' = -\frac{\ln 0,050}{t_2} = 16,643 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

On rappelle qu'à  $T = 433 \text{ K}$ , on avait trouvé :  $k = 4,8827 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

La loi empirique de variation de la constante de vitesse avec la température est la **loi d'Arrhenius** :

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

On peut en déduire :

$$\frac{k}{k'} = \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)\right)$$

D'où :

$$\ln \frac{k}{k'} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)$$

$$\frac{1}{T'} = \frac{1}{T} + \frac{R}{E_a} \ln \frac{k}{k'} = 2,2102 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

D'où la valeur de la température cherchée :

$$T' = 452 \text{ K} = 179^\circ\text{C}$$

N'ayant pas d'information sur les incertitudes des données utilisées dans le calcul, on ne peut estimer l'incertitude  $u(T')$  de ce résultat.