

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 :

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

Cette relation s'intègre (voir cours) en :

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

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 :

$$P_0 V = n_0 RT, \text{ où } n_0 \text{ est la quantité de matière initiale de } N_2O_5.$$

D'où :

$$P_0 = [N_2O_5]_0 RT$$

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 :

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

Soit ξ l'avancement de la réaction. On peut rassembler les quantités de matière de chaque constituant dans le tableau suivant :

	N_2O_5	NO_2	O_2
À $t = 0$	n_0	0	0
À t	$n_0 - \xi$	2ξ	$\frac{1}{2}\xi$

À un instant t quelconque, on a donc :

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

La pression totale 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**. Pour cela, on l'écrit :

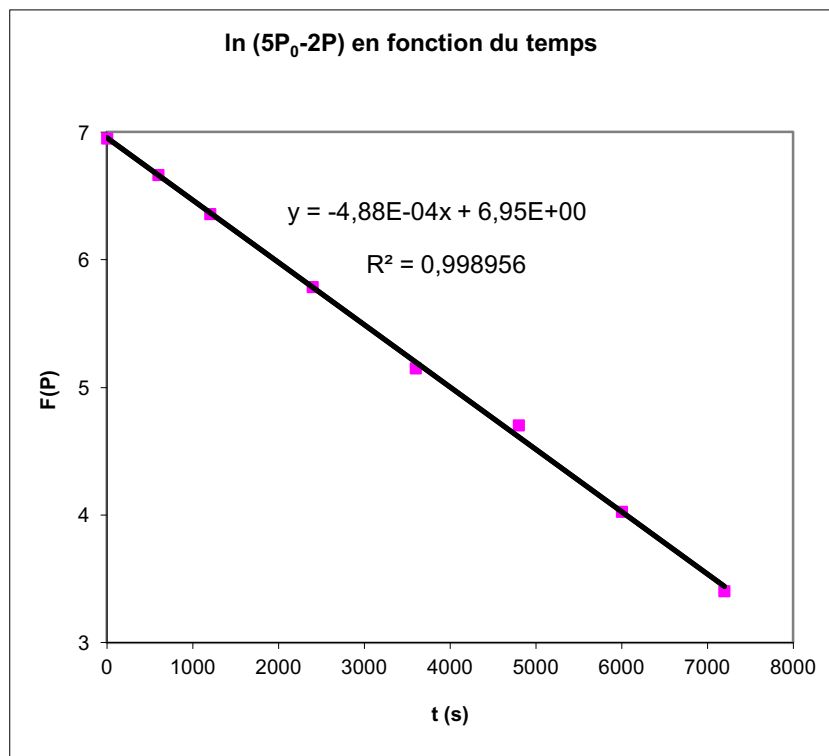
$$5P_0 - 2P = 3P_0 \exp(-kt)$$

...et on passe au logarithme (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) :

$$\ln(5P_0 - 2P) = \ln(3P_0) - kt$$

On doit donc porter $F(P) = \ln(5P_0 - 2P)$ en fonction du temps pour espérer obtenir des points alignés.

La droite de régression aura alors pour pente $-k$ et pour ordonnée à l'origine $\ln(3P_0)$.



On constate que les points paraissent très bien alignés ; ils sont tous très proches de la droite de régression et se disposent sans courbure apparente. Le coefficient de corrélation est très satisfaisant ($R^2 = 0,9990$).

L'expérience vérifie donc bien que la réaction est d'ordre 1.

L'opposé de la pente donne donc la constante cinétique avec une bonne précision ; on trouve :

$$k = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

3) À l'instant $t_1 = 2250 \text{ s}$ (temps de « deux tiers de réaction »), il reste le tiers de la concentration initiale de N_2O_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 $[N_2O_5]_0 \exp(-kt_1) = \frac{1}{3}[N_2O_5]_0$ et on trouve :

$$k = \frac{\ln 3}{t_1} = 4,88 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

...ce qui est bien cohérent avec la valeur trouvée au 2).

Pour une réaction de décomposition d'ordre 1, avec un nombre stœchiométrique -1 pour le réactif, le temps de demi-réaction s'exprime par (*voir cours*) :

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} = 1420 \text{ s} = 23 \text{ min } 40 \text{ s}$$

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). τ ne dépend que de k , donc que de la température.

4) On veut que, pour $t_2 = 1800 \text{ s}$, la concentration de N_2O_5 soit de $0,05[N_2O_5]_0$.

La nouvelle constante de vitesse k' doit donc vérifier :

$$[N_2O_5]_0 \exp(-k't_2) = 0,05[N_2O_5]_0$$

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

$$k' = -\frac{\ln 0,050}{t_2} = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

On rappelle qu'à $T = 433 \text{ K}$, on avait trouvé : $k = 4,88 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

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 :

$$\ln \frac{k}{k'} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)$$
$$\frac{1}{T'} = \frac{1}{T} + \frac{R}{E_a} \ln \frac{k}{k'} = 2,21 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

D'où la valeur de la température cherchée :

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