

Corrigé exercice 4

DÉCOMPOSITION DU PENTAOXYDE DE DIAZOTE

N.B. Cet exercice ne peut être traité qu'après avoir étudié le document de cours consacré au gaz parfait.

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

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

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 :

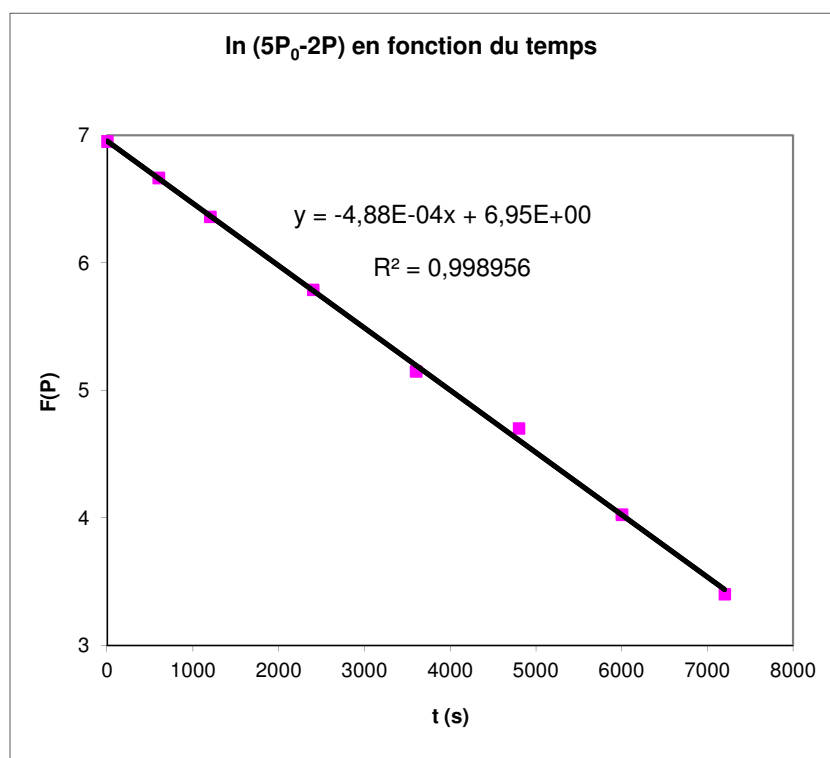
$$5P_0 - 2P = 3P_0 \exp(-kt)$$

...et on passe au logarithme (on admet 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) :

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

On doit donc porter $F(P) = \ln(5P_0 - 2P)$ en fonction du temps pour 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 de vitesse avec une bonne précision ; on trouve :

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

3) À l'instant $t_1 = 2250$ 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 $[\text{N}_2\text{O}_5]_0 \exp(-kt_1) = \frac{1}{3} [\text{N}_2\text{O}_5]_0$ et on trouve :

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

...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*) :

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

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 $0,05[\text{N}_2\text{O}_5]_0$.

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 :

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

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 :

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