Corrigé problème 1

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA DÉCOMPOSITION DE L'EAU VAPEUR

1) On pose l'équation différentielle en exprimant la vitesse de deux manières différentes :

$v = -\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H_2O}]}{\mathrm{d}t}$ (définition de la vitesse à volume constant)

$v = k \cdot [\mathrm{H_2O}]^1$ (hypothèse de la réaction d'ordre 1)

On trouve donc :

$$-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H_2O}]}{\mathrm{d}t} = k \cdot [\mathrm{H_2O}]^1$$

On résout alors l'équation en écrivant :

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H_2O}]}{[\mathrm{H_2O}]} = -2k\mathrm{d}t$$

… puis en intégrant entre l'instant $t = 0$ où $[\mathrm{H_2O}] = [\mathrm{H_2O}]_0$ et un instant quelconque :

$$\int_{[\mathrm{H_2O}]_0}^{[\mathrm{H_2O}]} \frac{\mathrm{d}[\mathrm{H_2O}]'}{[\mathrm{H_2O}]'} = -2k\int_0^t \mathrm{d}t'$$

On trouve :

$$\ln[\mathrm{H_2O}] - \ln[\mathrm{H_2O}]_0 = -2kt$$

$$\Longrightarrow \ln[\mathrm{H_2O}] = \ln[\mathrm{H_2O}]_0 - 2kt$$

… et en passant à l'exponentielle :

$$\boxed{[\mathrm{H_2O}] = [\mathrm{H_2O}]_0 \cdot \exp(-2kt)}$$

2) La pression partielle de la vapeur d'eau est la pression qu'elle aurait si elle était seule dans l'enceinte de même volume V et à la température T. Les gaz étant parfaits :

$$P_{(\mathrm{H_2O})}V = n_{(\mathrm{H_2O})}RT$$

$$\Longrightarrow P_{(\mathrm{H_2O})} = [\mathrm{H_2O}]RT$$

On peut également écrire, puisqu'il n'y a initialement n_0 moles d'eau dans l'enceinte, que la pression initiale vérifie :

$$P_0V = n_0RT \Longrightarrow P_0 = [\mathrm{H_2O}]_0RT$$

Donc en multipliant les deux membres de l'équation de la question 1) par RT, on trouve immédiatement :

$$\boxed{P_{(\mathrm{H_2O})} = P_0 \cdot \exp(-2kt)}$$

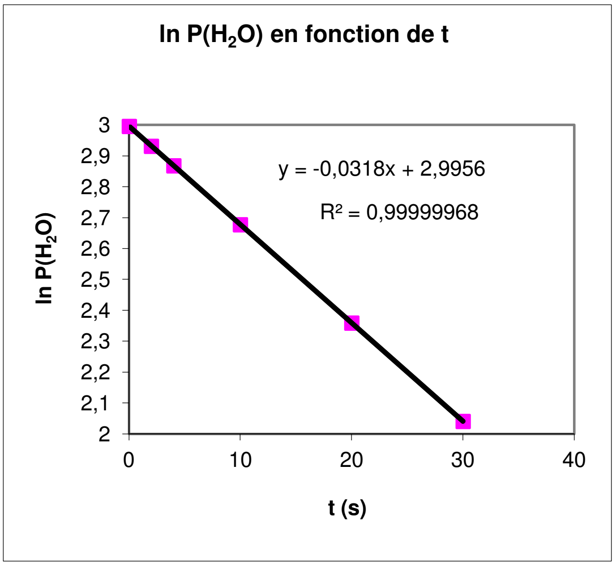
3) Par définition :

$$\boxed{1\ \text{bar} = 10^5\ \text{Pa exactement}}$$

4) Pour vérifier l'hypothèse de l'ordre 1, c'est-à-dire que les résultats expérimentaux suivent la loi établie au 2), il faut **linéariser** cette loi en passant au logarithme, ce qui donne :

$$\ln P_{(\mathrm{H_2O})} = \ln P_0 - 2kt$$

… puis porter sur un graphe $\ln P_{(\mathrm{H_2O})}$ en fonction du temps t, afin de vérifier l'alignement des points.



On constate que les points sont tous quasiment sur la droite de régression. On ne perçoit aucune courbure. Le coefficient de corrélation est excellent : $R^2 = 0{,}9999997$: très proche de 1, comporte six « 9 » !

$$\boxed{\text{Les résultats expérimentaux confirment donc remarquablement bien l'hypothèse d'un ordre 1.}}$$

D'après la loi suivie par les points ($\ln P_{(H_2O)} = \ln P_0 - 2kt$), le coefficient directeur de la droite de régression est assimilable à $-2k$.
La régression linéaire donne donc :

$$-2k = -0{,}0318 \text{ s}^{-1}$$

… donc :

$$\boxed{k = 0{,}0159 \text{ s}^{-1}}$$

5) On réalise un bilan de matière en introduisant l'avancement ξ à un instant t :

	$2H_2O$	$\rightarrow$	$2H_2$	+	O_2
à $t = 0$	n_0		0		0
à t	$n_0 - 2\xi$		2ξ		ξ

Pression initiale :

$$P_0 = \frac{n_0 RT}{V}$$

Pression à l'instant t (on utilise la quantité de matière totale dans la loi des gaz parfaits) :

$$P = \frac{(n_0 - 2\xi + 2\xi + \xi)RT}{V} = \frac{(n_0 + \xi)RT}{V} = P_0 + \frac{\xi RT}{V}$$

Donc :

$$\frac{\xi RT}{V} = P - P_0$$

Pression partielle de H_2O :

$$P_{(H_2O)} = \frac{(n_0 - 2\xi)RT}{V} = P_0 - 2\frac{\xi RT}{V} = P_0 - 2(P - P_0)$$

On a donc bien :

$$\boxed{P_{(H_2O)} = 3P_0 - 2P}$$

6) Par définition du temps de demi-réaction τ, on a $[H_2O] = \frac{[H_2O]_0}{2}$ pour $t = \tau$, ce qui d'après l'équation de la question 1) donne immédiatement :

$$\frac{1}{2} = \exp(-2k\tau) \Longrightarrow -\ln 2 = -2k\tau$$

Finalement :

$$\boxed{\tau = \frac{\ln 2}{2k} = 21{,}8 \text{ s}}$$

7) On écrit la loi d'Arrhenius à chaque température et on fait le rapport des deux relations :

$$k_1 = \mathcal{A} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right) = \frac{\ln 2}{2\tau_1}$$

$$k_2 = \mathcal{A} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right) = \frac{\ln 2}{2\tau_2}$$

$$\Longrightarrow \frac{\tau_2}{\tau_1} = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right)$$

En passant au logarithme :

$$\ln\left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = -E_a \frac{T_2 - T_1}{RT_1T_2}$$

$$\boxed{\Longrightarrow E_a = RT_1T_2 \frac{\ln \tau_2 - \ln \tau_1}{T_1 - T_2} = 222 \text{ kJ·mol}^{-1}}$$

On trouve le facteur préexponentiel en injectant dans la loi d'Arrhenius à T_1 ou à T_2 :

$$\mathcal{A} = \frac{\ln 2}{2\tau_1} \exp\left(\frac{E_a}{RT_1}\right) = 7{,}43 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ ou } \mathcal{A} = \frac{\ln 2}{2\tau_2} \exp\left(\frac{E_a}{RT_2}\right) = 7{,}29 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$$

On retiendra :

$$\boxed{\mathcal{A} = 7{,}4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}}$$

8) On applique la loi d'Arrhenius (en passant au logarithme), maintenant que l'on connaît ses paramètres, pour en déduire T à partir de la valeur de k trouvée question 4) :

$$\boxed{T = \frac{E_a}{R(\ln \mathcal{A} - \ln k)} = 1199 \text{ K}}$$

En utilisant la loi des gaz parfaits, on peut estimer la densité moléculaire : $\frac{n_{tot}}{V} = \frac{P}{RT}$.
On admet souvent qu'un gaz a un comportement proche d'un gaz parfait lorsque la densité moléculaire ne dépasse pas celle d'un gaz sous température et pressions normales, soit $P \approx 1$ bar et $T \approx 300$ K. Ici, la pression est 20 fois plus forte (et augmente encore en cours de réaction) alors que la température n'est multipliée que par 4. La densité moléculaire est donc au moins 5 fois plus élevée qu'à température et pressions habituelles : les molécules de gaz sont donc assez proches les unes des autres pour que leurs interactions soient assez fortes. On peut donc prévoir un écart important par rapport au comportement du gaz parfait.

9) À 25°C, on trouve :

$$k = \mathcal{A} \exp\left(-\frac{E_a}{R \times 298 \text{ K}}\right) = 9{,}0 \cdot 10^{-32} \text{ s}^{-1}$$

La demi-vie de l'eau est donc de :

$$\tau = \frac{\ln 2}{2k} = 3{,}8 \cdot 10^{30} \text{ s} \approx 1{,}2 \cdot 10^{23} \text{ années !}$$

$$\boxed{\text{L'eau vapeur est donc parfaitement stable à 25°C !}}$$