Exercice 2 (Extrait e3A,MP , 2018)

Exemple de cinétique d'une réaction en phase gazeuse

On raisonne toujours en termes de vitesse volumique ; meme pour les gaz on utilise les « concentrations » , n / V

I1. Même méthode qu'à l'exercice précédent :

$$N_2O_5 \rightarrow 2\,NO_2 + \frac{1}{2}\,O_2$$

Définition
(à partir de l'équation bilan)
Bilan macroscopique

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

Loi de vitesse

$$v = k[N_2O_5]^1$$

Equation différentielle :

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

I2. La résolution de l'équation différentielle conduit à

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

I3. N_2O_5 étant assimilé à un gaz parfait : $P(N_2O_5)\,V = n\,(N_2O_5)RT$ $[N_2O_5] = [N_2O_5]_0$

$$P(N_2O_5) = [N_2O_5]\,RT$$

Par ailleurs , initialement N_2O_5 est le seul gaz présent dans l'enceinte : $P_0 = [N_2O_5]_0\,RT$

$$P\,(N_2O_5) = P_0 \exp(-kt)$$

I4. Le mélange des gaz étant assimilé à un mélange idéal de gaz parfaits $P\,V = n_{tot}\,RT$
⇒ expression de n_{tot} en fonction du temps / bilan de matière

	N_2O_5	→	$2\,NO_2$	+ $\frac{1}{2}\,O_2$	n_{tot}
t=0	n_0				n_0
t	$n_0 - \xi$		$2\,\xi$	$0{,}5\,\xi$	$n_0 + 1{,}5\,\xi$

D' où **$P\,V = (n_0 + 1{,}5\,\xi)\,RT$**

On utilise alors la loi de Dalton $\frac{P}{P_0} = \frac{n_{tot}}{n_0} = \frac{n_0 + \frac{3\xi}{2}}{n_0}$ **et** $\frac{P(N_2O_5)}{P_0} = \frac{n_0 - \xi}{n_0}$

On en déduit : $\frac{\xi}{n_0} = 1 - \frac{P(N_2O_5)}{P_0}$: $\frac{P}{P_0} = 1 + \frac{3\xi}{2n_0} = 1 + \frac{3}{2}\left(1 - \frac{P(N_2O_5)}{P_0}\right)$

Soit finalement $\frac{P}{P_0} = \frac{1}{2}\left(5 - 3\frac{P(N_2O_5)}{P_0}\right)$ **ou** $P = \frac{P_0}{2}(5 - 3exp(-kt))$

I5. Il n' y a pas qu'une seule possibilité ..

Par exemple $\boldsymbol{P = \frac{P_0}{2}(5 - 3exp(-kt)) \Rightarrow \frac{2P}{P_0} - 5 = -3\,exp(-kt)}$

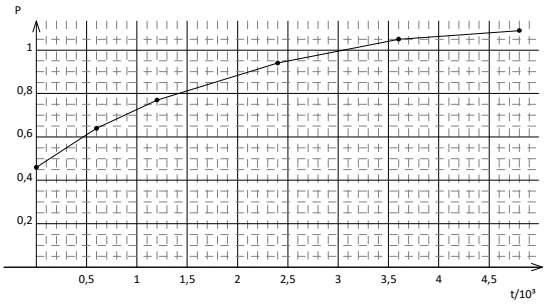
$$Ln\left(\frac{5}{3} - \frac{2P}{3P_0}\right) = -kt$$

Si l'hypothèse d'ordre 1 est vérifiée **;** $Ln\left(\frac{5}{3} - \frac{2P}{3P_0}\right)$ doit être une fonction linéaire du temps

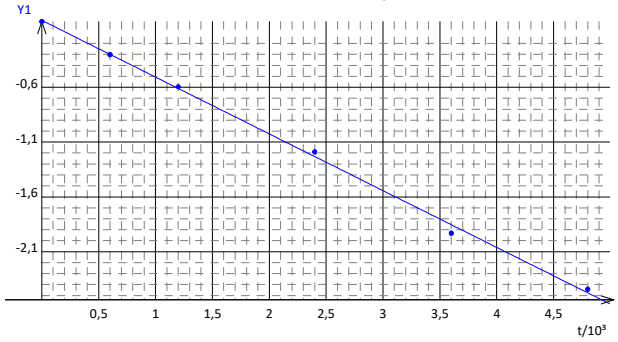
…. Ou Ln (5 – 2 P/P_0) ou Ln ($5P_0$ – 2P) ……

Tracé des courbes

P en fonction du temps



Y = $Ln\left(\frac{5}{3} - \frac{2P}{3P_0}\right)$



On observe bien une droite pour Y = $Ln\left(\frac{5}{3} - \frac{2P}{3P_0}\right)$ donc l'ordre 1 est validé .

I6. La modélisation de Y conduit à

Ecart-type sur Y1=48,15 10^{-3}

Intervalle de confiance à 95%

a=(-518 ±32)10^{-6} *coef directeur*

b=(11 ±87)10^{-3}

d'où **k = 5,18.10^{-4} s^{-1}**

k (160°C)

I7. ***Condition cherchée*** : $[N_2O_5]$= (5 / 100) $[N_2O_5]_0$ pour t = 30 min = 1800 s

$[N_2O_5]_0$ exp (- kt) = 0,05 $[N_2O_5]_0$ pour t = 30 min = 1800 s

⇓

Valeur de k **k = 1 ,66 .10^{-3} s^{-1}**

Détermination de T : loi d'Arrhénius , **k_T = A exp (-Ea / RT)**

$$\boldsymbol{Ln(k_T) = LnA - \frac{E_a}{RT}}$$

$$\boldsymbol{Ln(k_T) - Ln(k_{T1}) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T1}\right)}$$

A.N. T1 = 160 +273 = 433 K , k = 5,18.10^{-4} s^{-1} ; E_a = 103 $kJmol^{-1}$ **T= 451 K**

I8. Pour une réaction d'ordre 1 , le temps de demi réaction vérifie $t_{1/2} = \frac{Ln2}{k}$

⇒ détermination de k … question analogue à la précédente

Condition : $[N_2O_5]$= (1/3) $[N_2O_5]_0$ pour t = 3min20s = 200s

$\cancel{[N_2O_5]_0}$ exp (- kt) = 1 / 3 $\cancel{[N_2O_5]_0}$ ou kt = ln(3) pour t = 200s **k = 5,49 . 10^{-3} s^{-1}**

Conclusion : **$t_{1/2}$ = 126s ou 2min 6 s**

Pour une réaction d'ordre 1 , le temps de demi réaction est indépendant de la concentration initiale , soit ici de la pression initiale .
Aussi , si on doublait la pression initiale , le temps de demi réaction ne serait pas modifié