Correction

Cinétique

Suivi cinétique par manométrie

1 La quantité de matière totale de gaz augmente au cours de la transformation : d'après l'équation de réaction, quand 2 mol de N_2O_5 sont consommées alors 5 mol de gaz sont formées. La pression **augmente** donc au cours de la transformation.

2 Tableau d'avancement :

	$2\,N_2O_5$	=	$4\,NO_2$	+	O_2	n_{gaz}
$t=0$	n_0		0		0	n_0
t qcq	$n_0-2\xi$		4ξ		ξ	$n_0+3\xi$
$t\longrightarrow\infty$	0		$2n_0$		$n_0/2$	$5n_0/2$

D'après l'équation d'état des gaz parfaits,

$$\boxed{P_0=\frac{RT}{V}n_0 \qquad P(t)=\frac{RT}{V}(n_0+3\xi) \qquad P_\infty=\frac{5}{2}\frac{RT}{V}n_0\,.}$$

3 Supposons la réaction d'ordre 1. Alors,

$$v \underset{\text{BM}}{\overset{}{\underset{\uparrow}{=}}} -\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[N_2O_5]}{\mathrm{d}t} \underset{\text{LV}}{\underset{\uparrow}{=}} k[N_2O_5]$$

Par séparation des variables, on obtient

$$\int_{[N_2O_5]_0}^{[N_2O_5](t)}\frac{\mathrm{d}[N_2O_5]}{[N_2O_5]}=-2k\int_0^t\mathrm{d}t \qquad \text{soit} \qquad \ln\frac{[N_2O_5](t)}{[N_2O_5]_0}=-2kt \qquad \text{donc} \qquad \ln\frac{n_0-2\xi}{n_0}=-2kt$$

Par ailleurs,

$$P_\infty-P(t)=\frac{RT}{V}\left(\frac{5}{2}n_0-n_0-3\xi\right)=\frac{RT}{V}\left(\frac{3}{2}n_0-\frac{3}{2}2\xi\right)=\frac{3}{2}\frac{RT}{V}(n_0-2\xi)$$

et

$$P_\infty-P_0=\frac{RT}{V}\left(\frac{5}{2}n_0-n_0\right)=\frac{3}{2}\frac{RT}{V}n_0\,,$$

si bien que

$$\frac{n_0-2\xi}{n_0}=\frac{P_\infty-P(t)}{P_\infty-P_0}\,.$$

Ainsi, dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1,

$$\boxed{f(t)=\ln\frac{P_\infty-P(t)}{P_\infty-P_0}=-2kt\,,}$$

ce qui est bel et bien une fonction linéaire.

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

4 Supposons maintenant la réaction d'ordre 2. Alors,

$$v \underset{\text{BM}}{\overset{\uparrow}{=}} -\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{N_2O_5}]}{\mathrm{d}t} \underset{\text{LV}}{\overset{\uparrow}{=}} k[\mathrm{N_2O_5}]^2$$

Par séparation des variables, on obtient

$$\int_{[\mathrm{N_2O_5}]_0}^{[\mathrm{N_2O_5}](t)} -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{N_2O_5}]}{[\mathrm{N_2O_5}]^2} = 2k\int_0^t \mathrm{d}t \qquad \text{soit} \qquad \frac{1}{[\mathrm{N_2O_5}](t)} - \frac{1}{[\mathrm{N_2O_5}]_0} = 2kt\,.$$

En reprenant les calculs précédents,

$$\begin{aligned}
\frac{V}{n_0 - 2\xi} - \frac{V}{n_0} &= 2kt \\
\frac{3RT}{2(P_\infty - P(t))} - \frac{3RT}{2(P_\infty - P_0)} &= 2kt \\
\frac{(P_\infty - P_0) - (P_\infty - P(t))}{(P_\infty - P(t))(P_\infty - P_0)} &= \frac{4}{3}\frac{1}{RT}kt \\
\frac{-P_0 + P(t)}{(P_\infty - P(t)) \times \frac{3}{2}P_0} &= \frac{4}{3}\frac{1}{RT}kt \\
&\boxed{\frac{P_0 - P(t)}{P_\infty - P(t)} = -2\frac{P_0}{RT}kt\,,}
\end{aligned}$$

Ainsi, dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 2, $g(t)$ est bien une fonction linéaire.

5 Le temps de demi-réaction est celui au bout duquel $\xi(t_{1/2}) = \xi_{\max}/2 = n_0/4$. La pression vaut alors

$$P(t_{1/2}) = \frac{RT}{V}\left(n_0 + 3\frac{n_0}{4}\right) \qquad \text{soit} \qquad \boxed{P(t_{1/2}) = \frac{7}{4}P_0\,.}$$

> *Attention à ne pas répondre trop vite : la pression n'est pas proportionnelle à* $[\mathrm{N_2O_5}]$*, donc* $P(t_{1/2}) \neq P_0/2 \neq 2P_0$.

6 À l'instant $t_{1/2}$,

$$\ln\frac{[\mathrm{N_2O_5}](t_{1/2})}{[\mathrm{N_2O_5}]_0} = \ln\frac{1}{2} = -2kt_{1/2} \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{k = \frac{\ln 2}{2t_{1/2}}}$$

En utilisant la formule de composition des incertitudes pour l'inverse (puissance -1),

$$\frac{u(k')}{k'} = \frac{u(t_{1/2})}{t_{1/2}}\,.$$

Numériquement,

$$\boxed{k' = 2{,}4407 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{s}^{-1} \qquad \text{avec} \qquad u(k') = 0{,}0086 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{s}^{-1}\,.}$$

Pour vérifier si les valeurs sont compatibles, on calcule le z-score,

$$\boxed{z = \frac{|k' - k|}{\sqrt{u(k')^2 + u(k)^2}} = 0{,}21}$$

Comme $z < 2$, les deux mesures sont **compatibles**.

7 Notons t_{99} l'instant au bout duquel 99 % du réactif est consommé, tel que

$$[\mathrm{N_2O_5}](t_{99}) = 0{,}01[\mathrm{N_2O_5}]_0 \qquad \text{donc} \qquad \ln 0{,}01 = -2kt_{99} \qquad \text{soit} \qquad -2\ln 10 = -2kt_{99}$$

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

et ainsi

$$t_{99} = \frac{\ln 10}{k} \,.$$

Avoir $t_{99} < t_{\text{max}} = 30\,\text{min}$, il faut donc avoir

$$k > k_{\text{min}} = \frac{\ln 10}{t_{\text{max}}} = 1{,}28 \cdot 10^{-3}\,\text{s}^{-1} \,.$$

Déterminons la température T_{min} correspondante avec la loi d'Arrhénius,

$$k = K_0 \exp\left(-\frac{E_\text{a}}{RT}\right) \qquad \text{avec} \qquad K_0 = \text{cte} \,.$$

En prenant le quotient entre la température d'étude $T = 160\,°\text{C}$ et la température minimale,

$$\frac{k_{160}}{k_{\text{min}}} = \exp\left(-\frac{E_\text{a}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{min}}}\right)\right) \qquad \text{soit} \qquad \ln\frac{k_{160}}{k_{\text{min}}} = \frac{E_\text{a}}{R}\left(\frac{1}{T_{\text{min}}} - \frac{1}{T}\right)$$

d'où on déduit

$$\frac{1}{T_{\text{min}}} = \frac{R}{E_\text{a}} \ln\frac{k_{160}}{k_{\text{min}}} + \frac{1}{T}$$

et finalement

$$\boxed{T_{\text{min}} = \frac{T}{\dfrac{RT}{E_\text{a}} \ln\dfrac{k_{160}}{k_{\text{min}}} + 1} = 459\,\text{K} = 186\,°\text{C} \,.}$$

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr