

Exercice I-24 : Etude cinétique de la décomposition du pentaoxyde de diazote

On oxyde à température constante de 300 K, la décomposition du pentaoxyde diazote N_2O_5 en dioxyde d'azote NO_2 et en dioxygène dans une enceinte de 1 litre sous la pression initiale de 1 bar.

- 1- Ecrire l'équation-bilan de la décomposition du pentaoxyde de diazote.
- 2- Déterminer la concentration initiale, c_0 en pentaoxyde de diazote en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.
- 3- On définit α , le taux de dissociation en pentaoxyde de diazote.
 - a- Etablir un bilan de matière en fonction de α et de c_0 .
 - b- Donner la relation entre la pression totale P, α et c_0 .
 - c- La mesure expérimentale de P permet-elle de mesurer la vitesse de réaction. Justifier votre réponse.
- 4- Les mesures suivantes donnent α en fonction du temps :

t (min)	10	20	30	40	50
α (%)	18,1	32,7	45	54,7	63

- a- Déterminer l'ordre de la réaction (on essaiera un ordre de 0, 1, et 2) ainsi que la constante de réaction.
- b- Exprimer la pression totale P en fonction du temps t.
- c- Relier le temps de demi-réaction à la pression initiale P_0 pour chacun des ordres ci-dessus. En donner sa valeur numérique.

Données : R = 8,32 u.s.i.

Correction

1- L'équation-bilan de la décomposition du pentaoxyde de diazote est :



2- La concentration initiale, c_0 en pentaoxyde de diazote est donnée par la loi des gaz parfaits :

$$P \cdot V = n_0 \cdot R \cdot T$$

$$\text{soit } \frac{n_0}{V} = \frac{P}{R \cdot T} = \frac{10^5}{8,32 \times 300} = 40,06 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3a- On établit le bilan de matière en fonction de α et de c_0 :

	N_2O_5	\rightarrow	2NO_2	$+$	$\frac{1}{2}\text{O}_2$	Concentration total
état initial, $t = 0$	c_0		0		0	c_0
état à l'instant t	$c_0 \cdot (1 - \alpha')$		$2 \cdot c_0 \cdot \alpha'$		$\frac{1}{2} \cdot c_0 \cdot \alpha'$	$c_0 \cdot \left(1 + \frac{3}{2} \cdot \alpha'\right)$

$$\text{avec } \alpha' = \frac{\alpha}{100}$$

b- D'après la loi des gaz parfaits :

$$P = c_0 \cdot \left(1 + \frac{3}{2} \cdot \alpha'\right) \cdot R \cdot T$$

c- La mesure expérimentale de P permet de mesurer α . La vitesse de réaction est reliée à α selon l'expression suivante :

$$v = - \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = c_0 \cdot \frac{d\alpha'}{dt}$$

$$\text{avec } \frac{dP}{dt} = \frac{3}{2} \cdot c_0 \cdot R \cdot T \cdot \frac{d\alpha'}{dt}$$

$$\text{d'où } v = \frac{2}{3 \cdot R \cdot T} \cdot \frac{dP}{dt}$$

4a- Pour déterminer l'ordre de la réaction, on applique la méthode intégrale, sachant que la vitesse a pour expression dans le cas où la réaction admet un ordre :

$$v = - \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k(T) \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]^n$$

avec n l'ordre global de la réaction

Etude cinétique de la décomposition du pentaoxyde de diazote

- Dans le cas où l'ordre n nul :

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k(T)$$

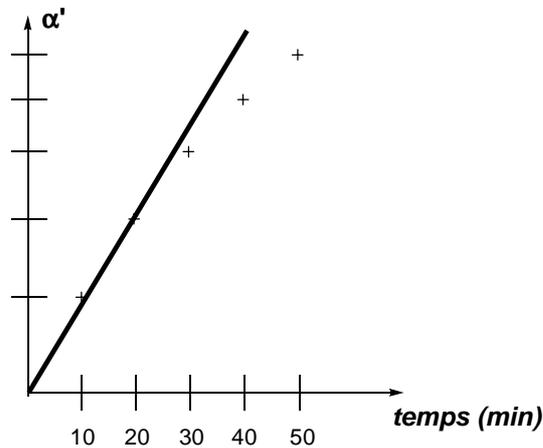
$$\text{soit après intégration : } [\text{N}_2\text{O}_5] = -k(T) \cdot t + [\text{N}_2\text{O}_5]_0$$

d'où d'après le bilan de matière établi en **3a-** :

$$c_0 \cdot (1 - \alpha') = -k(T) \cdot t + c_0$$

$$\text{ou } \alpha' = \frac{k(T) \cdot t}{c_0}$$

On en déduit que dans le cas où l'ordre est nul, le coefficient de dissociation α' est proportionnel au temps. On trace donc α' en fonction du temps :



On constate donc que α' n'est pas une fonction linéaire du temps, l'ordre ne peut pas être nul.

- Dans le cas où l'ordre n vaut 1 :

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k(T) \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$\text{soit après intégration : } \ln[\text{N}_2\text{O}_5] = -k(T) \cdot t + \ln[\text{N}_2\text{O}_5]_0$$

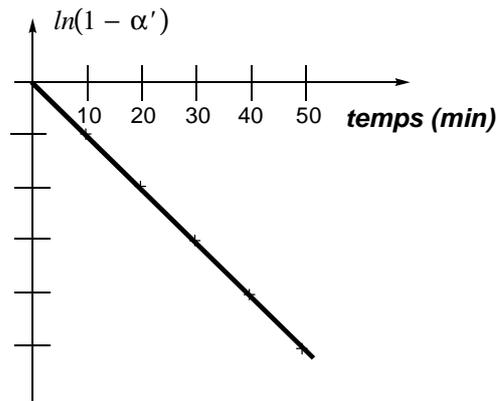
d'où d'après le bilan de matière établi en **3a-** :

$$\ln(1 - \alpha') = -k(T) \cdot t$$

On en déduit que dans le cas où l'ordre vaut 1, $\ln(1 - \alpha')$ est proportionnel au temps. On trace donc $\ln(1 - \alpha')$ en fonction du temps à partir du tableau de mesure :

t (min)	10	20	30	40	50
$\ln(1 - \alpha')$	-0,20	-0,40	-0,60	-0,79	-1,00

Etude cinétique de la décomposition du pentaoxyde de diazote



On constate donc que $\ln(1 - \alpha')$ est une fonction linéaire du temps, l'ordre est donc de 1.

On en déduit la valeur de la constante de réaction, reliée à l'opposé de la pente, soit :

$$k(T) = 0,02 \text{ min}^{-1}$$

- Dans le cas où l'ordre n vaut 2 :

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k(T) \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]^2$$

$$\text{soit après intégration : } \frac{1}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = k(T) \cdot t + \frac{1}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}$$

d'où d'après le bilan de matière établi en **3a-** :

$$\frac{1}{c_0 \cdot (1 - \alpha')} = k(T) \cdot t + \frac{1}{c_0}$$

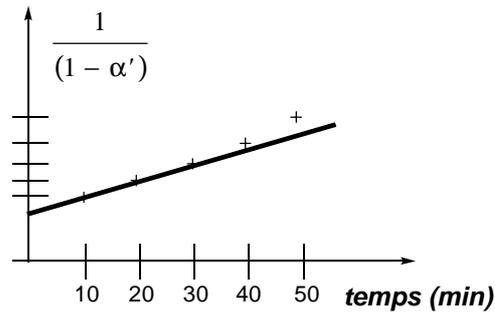
$$\text{ou } \frac{1}{(1 - \alpha')} = c_0 \cdot k(T) \cdot t + 1$$

On en déduit que dans le cas où l'ordre vaut 1, $\frac{1}{(1 - \alpha')}$ est proportionnel au temps. On trace

donc $\frac{1}{(1 - \alpha')}$ en fonction du temps à partir du tableau de mesure :

t (min)	10	20	30	40	50
$\frac{1}{(1 - \alpha')}$	1,22	1,49	1,82	2,21	2,70

Etude cinétique de la décomposition du pentaoxyde de diazote



On constate donc que $\frac{1}{(1 - \alpha')}$ n'est pas une fonction linéaire du temps, donc l'ordre n'est pas de

2.

b- La pression totale P s'exprime en fonction du temps t à partir de l'expression de α' en fonction du temps :

$$\ln\left(1 - \frac{\alpha}{100}\right) = -k(T) \cdot t$$

$$\text{d'où } \alpha' = 1 - \exp[-k(T) \cdot t]$$

$$\text{et de } P = c_0 \cdot \left(1 + \frac{3}{2} \cdot \alpha'\right) \cdot R \cdot T$$

$$\text{on obtient : } P = c_0 \cdot R \cdot T \cdot \left\{1 + \frac{3}{2} \cdot (1 - \exp[-k(T) \cdot t])\right\}$$

c- Le temps de demi-réaction est relié à la pression initiale P_0 pour chacun des ordres ci-dessus selon :

- pour un ordre nul :

$$c_0 \cdot (1 - 0,5) = -k(T) \cdot \tau_{1/2} + c_0$$

$$\text{soit } \tau_{1/2} = \frac{c_0}{2 \cdot k(T)} = \frac{P_0}{2 \cdot R \cdot T \cdot k(T)}$$

- pour un ordre de 1 :

$$\ln(1 - 0,5) = -k(T) \cdot \tau_{1/2}$$

$$\text{soit } \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k(T)}$$

Le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale pour un ordre de 1, donc de la pression initiale.

Etude cinétique de la décomposition du pentaoxyde de diazote

Le temps de demi-réaction vaut donc, en fonction de la valeur de la constante de vitesse :

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{0,02} = 34 \text{ min } 39 \text{ s} = 2079 \text{ s}$$

- Pour un ordre de 2 :

$$\frac{1}{(1 - 0,5)} = c_0 \cdot k(T) \cdot \tau_{1/2} + 1$$

$$\text{d'où } \tau_{1/2} = \frac{1}{c_0 \cdot k(T)} = \frac{R \cdot T}{P_0 \cdot k(T)}$$