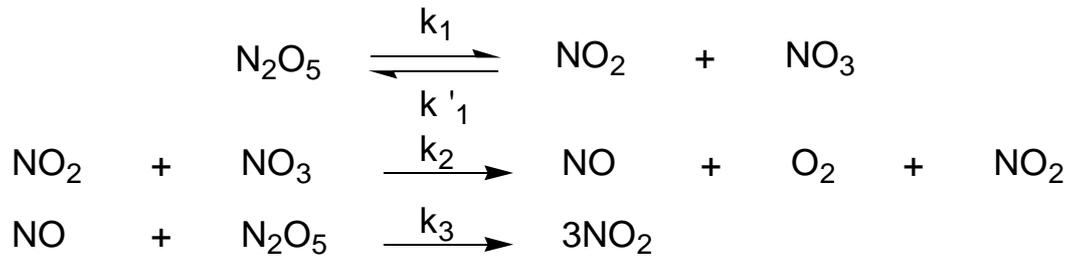


Exercice I-23 : Décomposition du pentaoxyde de diazote

L'étude expérimentale de la décomposition de N_2O_5 montre que la réaction est d'ordre 1 par rapport à N_2O_5 .

1- Le mécanisme est le suivant :



- a- De quel type de mécanisme s'agit-il ? Quel autre mécanisme rencontre-t-on fréquemment ?
 - b- Donner l'équation bilan de la réaction de la décomposition de N_2O_5 .
 - c- Quel est le rôle de NO_2 dans le processus (2) ?
- 2- Rappeler la définition d'un intermédiaire de réaction. Quels sont les intermédiaires de réactions dans ce processus, les réactifs, les produits ? A quelle classe de réactifs appartiennent-ils ? Donner leur structure de Lewis.
 - 3- Exprimer la variation de concentration au cours du temps de chacune des espèces intervenant dans la réaction. Donner l'expression de la vitesse globale de réaction.
 - 4- Donner la définition de l'approximation des états quasi-stationnaires. A quelles espèces peut-elle être appliquée ?
 - 5- Montrer que le mécanisme est en accord avec la loi de vitesse observée expérimentalement.

Correction

1- Il s'agit d'un mécanisme par stade ou par transformations successives puisque NO_3 est formé au cours d'une étape inversable puis transformé en NO qui est enfin transformé en NO_2 . Les réactifs donnent les intermédiaires de réaction qui sont transformés par réactions successives en produits de réaction.

La vitesse d'un mécanisme par stade dépend essentiellement de l'étape cinétiquement déterminante c'est-à-dire de l'étape la plus lente.

L'autre mécanisme qui est fréquemment rencontré est le mécanisme en chaîne ou en boucle au cours duquel se produisent les étapes suivantes :

- *étapes d'initiation* et de transfert qui conduisent à la formation des centres actifs, intermédiaires de réaction participant aux étapes de propagation ;
- *étapes de propagation* dont le bilan permet de retrouver l'équation-bilan avec régénération du centre actif qui a initié le processus de propagation ou la chaîne, la boucle pouvant avoir lieu un nombre infini de fois ;
- *étapes de terminaison* ou de rupture de chaîne où l'un des centres actifs participant aux étapes de propagation est consommé dans une étape différente de ces mêmes étapes de propagation

A la différence du mécanisme par stade, le mécanisme en chaîne a une vitesse qui dépend essentiellement des vitesses des étapes de propagation, étapes où se produit la réaction alors que les vitesses des étapes d'initiation, de transfert ou de terminaison ont des vitesses comparables et nettement plus faibles que celles des étapes de propagation (*approximation des chaînes longues*).

L'équation-bilan se déduit en faisant la somme des différentes étapes, soit :



NO_2 joue le rôle de partenaire de chocs dans le processus (2) puisqu'il est retrouvé chimiquement inchangé en fin de processus. Si on élimine NO_2 , le processus serait unimoléculaire, or dans la théorie des collisions, les processus unimoléculaires sont artificiellement transformés en processus bimoléculaire en rajoutant un partenaire de chocs, réactifs ou produits en quantité majoritaire dans le milieu, voire les parois du réacteur, qui transmettent l'énergie nécessaire à la transformation chimique, ici celle de NO_3 en NO et O_2

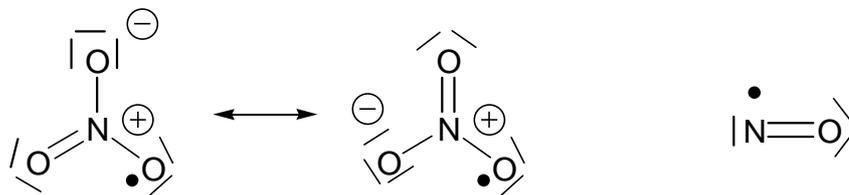
Décomposition du pentaoxyde de diazote

2- Un intermédiaire de réaction est une espèce formée au cours d'une ou plusieurs étapes, cinétiquement lentes et consommé au cours d'une ou plusieurs étapes cinétiquement rapide. Sa durée de vie est brève, sa réactivité est grande. Il s'agit d'espèces :

- radicalaire (présentant un nombre impair d'électrons de valence et qui réagiront de telle sorte à mettre en commun l'électron célibataire ;
- ioniques (carbocation ou carbanion en chimie organique).

A ces intermédiaires de réaction, il est possible d'appliquer le Principe de Bodenstein ou Approximation des Etats Quasi-Stationnaires, à savoir que leur concentration dans le milieu est négligeable devant celle des réactifs ou produits, le variation globale de concentration par rapport au temps quasi-nulle au-delà d'un temps, appelé temps d'induction, proche de l'instant initial (à $t=0$, il y a formation de ces intermédiaires de réaction, leur variation de concentration initiale par rapport au temps n'est pas nulle, mais très vite elle tend vers 0 !).

Les intermédiaires de réaction sont NO_3 et NO . Il s'agit ici de radicaux, espèces possédant un nombre impair d'électrons de valence. Leur structure de Lewis est (N ayant 5 électrons de valence, O en possédant 6) :



3- Les variations de concentration en fonction de chacune des espèces intervenant dans la réaction est exprimée en fonction des vitesses v_i des différentes étapes :

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -v_1 + v'_1 - v_3 ; \quad \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = v_1 - v'_1 + 3v_3 ;$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = v_2$$

La vitesse globale s'exprime à partir de ces variations de concentration et des coefficients stœchiométriques algébriques selon :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

Or *a priori* il n'y a pas de relations entre les différentes vitesses v_i .

Décomposition du pentaoxyde de diazote

- 4- Ces relations entre les vitesses se déduisent de l'A.E.Q.S. (voir définition ci-dessus) appliquée aux intermédiaires de réaction :

$$\frac{d[\text{NO}\cdot]}{dt} = v_2 - v_3 \approx 0 \text{ et } \frac{d[\text{NO}_3\cdot]}{dt} = v_1 - v'_1 - v_2 \approx 0$$

On en déduit :

$$v_2 \approx v_3 \approx v_1 - v'_1$$

D'où :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} &= -v_1 + v'_1 - v_3 \approx -2v_3 \approx -2v_2 ; \\ \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} &= v_1 - v'_1 + 3v_3 \approx 4v_3 \approx 4v_2 ; \quad \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = v_2 \approx v_3 \end{aligned}$$

La vitesse de réaction s'exprime :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} \approx v_1 - v'_1 \approx v_3 \approx v_2$$

- 5- On applique la loi de Van't Hoff (l'ordre est égal à la molécularité, soit le nombre de molécules intervenant dans un acte élémentaire) :

$$v \approx k_2 \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3\cdot]$$

$$\text{et } v_1 - v'_1 \approx v_2$$

$$k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] - k'_1[\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3\cdot] \approx k_2 \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3\cdot]$$

$$\text{soit } [\text{NO}_3\cdot] \approx \frac{k_1}{(k'_1 + k_2)} \cdot \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{NO}_2]}$$

$$\text{d'où } v \approx \frac{k_1 \cdot k_2}{(k'_1 + k_2)} \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$$