Chapitre 3

Exercices : corrigé

Exercice 10 : étude de l'atmosphère des capsules spatiales

La décomposition du monoxyde de diazote en phase gazeuse a été proposée pour obtenir une atmosphère convenable dans les capsules spatiales :

$$2N_2O \longrightarrow 2\,N_2 + O_2$$

Tanaka et Ozaki ont étudié sa cinétique en introduisant dans un récipient de volume V constant, préalablement vidé, une certaine quantité de monoxyde et en mesurant la pression totale au cours du temps. Les résultats suivants ont été obtenus, les pressions étant mesurées en unités arbitraires :

t(min)	0	12	25	45	90
Pression à T = 873 K	1	1,062	1,12	1,195	1,314

1) Rappeler la définition de la vitesse v de la réaction et l'exprimer par rapport à N_2O, à N_2 et à O_2.

On veut vérifier, à partir des données relatives à T = 873 K que la réaction est du premier ordre.

2) Montrer qu'il faut établir l'égalité suivante :

$$\mathrm{Ln}\left(\frac{P_0}{3.P_0 - 2.P}\right) = 2.k.t$$

Par une régression linéaire, calculer la constante de vitesse k à cette température.

1. Rappeler la définition de la vitesse v de la réaction et l'exprimer par rapport à N_2O, à N_2 et à O_2.

Par définition :

$$\boxed{v = -\frac{1}{2}\frac{d[N_2O]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[N_2]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt}}$$

2. On veut vérifier, à partir des données relatives à T_2 = 873 K que la réaction est du premier ordre.

Montrer qu'il faut établir l'égalité suivante :

$$\mathrm{Ln}\left(\frac{P_0}{3.P_0 - 2.P}\right) = 2.k.t$$

Par une régression linéaire, calculer la constante de vitesse k_2 à cette température.

Comme pratiquement à chaque fois, un tableau d'avancement permet de bien préparer la suite :

	$2\,N_2O_{(g)}$ $\rightarrow$	$2\,N_{2(g)}$ +	$O_{2(g)}$	$n_T(gaz) = n$
à t=0 :	n_0	0	0	0
à t :	$n_0 - 2\xi$	2ξ	ξ	$n_0 + \xi$
à t∞ :	$n_0 - 2\xi_\infty$	$2\xi_\infty$	ξ_∞	$n_0 + \xi_\infty$

Or au bout d'un temps infini, tout l'éthanal a disparu : $n_0 - 2\xi_\infty = 0$: $\boxed{n_0 = 2\xi_\infty}$

On sépare les variables, et puis on intègre entre les dates t=0 et t :

$$\boxed{v = -\frac{1}{2}\frac{d[N_2O]}{dt} = k.[N_2O]} \qquad \boxed{\frac{d[N_2O]}{dt} = -2k.[N_2O]}$$

$$\boxed{\mathrm{Ln}\left(\frac{[N_2O]}{[N_2O]_0}\right) = -\,2k.t}$$

Comme les gaz sont assimilés à des gaz parfaits : « PV = nRT » et :

■ V = constante ■ T = constante

Alors :

■ à t : $P_{N2O}.V = n_{\{N2O\}}.RT$ soit : $P_{N2O}.V = (n_0 - 2\xi).RT$ [1]

et $P.V = n.RT$ soit : $P.V = (n_0 + \xi).RT$ [2]

Ecrivons tout :

■ à t=0 : $P_{N2O,0}.V = n_{\{N2O,0\}}.RT$ soit : $P_0.V = n_0.RT$

et $P_0.V = n_0.RT$

■ à t∞ : $P_{N2O,\infty}.V = n_{\{N2O,\infty\}}.RT$ = 0 car il n'y a plus de N_2O.

et $P_\infty.V = n_\infty.RT$ soit : $P_\infty.V = (n_0+\xi_\infty).RT$ soit :

$P_\infty.V = 3/2.n_0.RT = 3/2.P_0.V$

de [1] : $P_{N2O}.V = (n_0 - 2\xi).RT$ [1']

de [2] : $P.V = (n_0 + \xi).RT$ [2']

2.[2'] + [1'] : $(2P + P_{N2O}).V = 3.n_0.RT = 3.P_0.V$

Ainsi : $(2P + P_{N2O}).V = 3.P_0.V$: $(2P + P_{N2O}) = 3.P_0$

$$\boxed{P_{N2O} = 3.P_0 - 2P}$$

Et en t = 0 : $P_{N2O,0} = 3.P_0 - 2.P_0 = P_0$ OK.

Ainsi :

$$\boxed{\begin{gathered} Ln\left(\frac{[N_2O]}{[N_2O]_0}\right) = Ln\left(\frac{\frac{n_{N_2O}}{V}}{\frac{n_{N_2O_0}}{V}}\right) = Ln\left(\frac{\frac{P_{N_2O}}{RT}}{\frac{P_{N_2O_0}}{RT}}\right) \\ Ln\left(\frac{[N_2O]}{[N_2O]_0}\right) = Ln\left(\frac{P_{N_2O}}{P_{N_2O_0}}\right) \end{gathered}}$$

En utilisant les résultats précédents :

$$\boxed{Ln\left(\frac{[N_2O]}{[N_2O]_0}\right) = Ln\left(\frac{P_{N_2O}}{P_{N_2O_0}}\right) = Ln\left(\frac{3.P_0 - 2.P}{P_0}\right)}$$

C'est le résultat qu'il fallait établir :

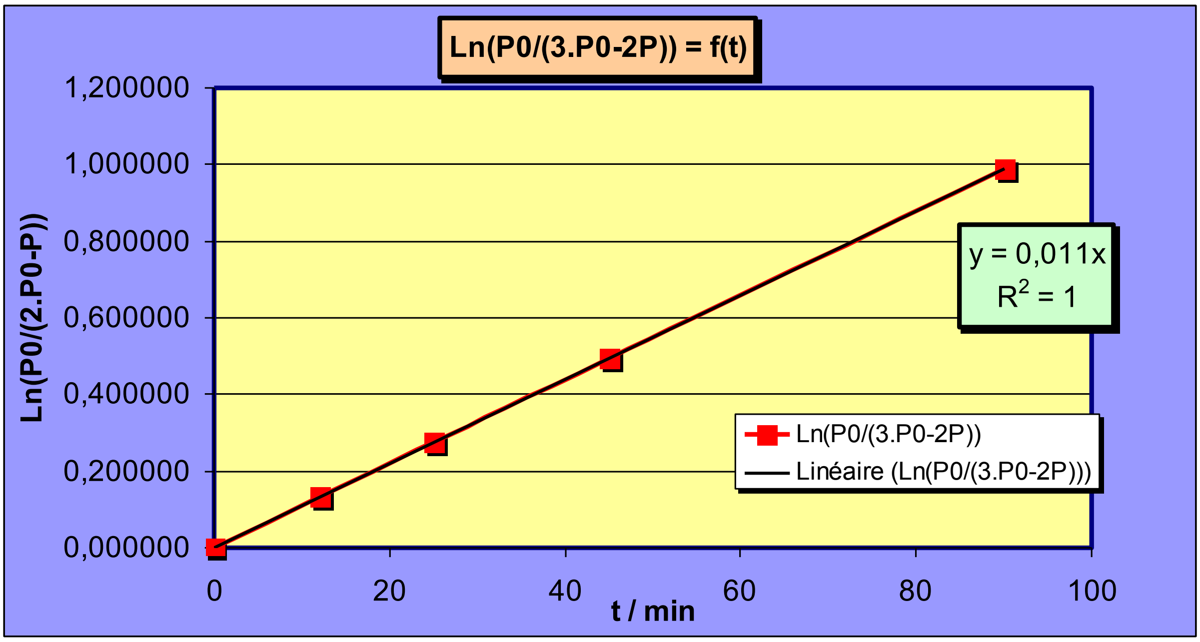
$$\boxed{\mathrm{Ln}\left(\frac{[N_2O]}{[N_2O]_0}\right) = \mathrm{Ln}\left(\frac{P_{N_2O}}{P_{N_2O_0}}\right) = \mathrm{Ln}\left(\frac{3.P_0 - 2.P}{P_0}\right) = -2.k.t}$$

Que l'on peut encore écrire :

$$\boxed{\mathrm{Ln}\left(\frac{3.P_0 - 2.P}{P_0}\right) = 2.k.t}$$

Passons à la régression linéaire :

t	P	3.P0-2P	Ln(P0/(3.P0-2P))
0	1	1	0,000000
12	1,062	0,876	0,132389
25	1,12	0,76	0,274437
45	1,195	0,61	0,494296
90	1,314	0,372	0,988861



La pente vaut 0,011 et est égale à 2k : $\boxed{k = 5{,}5.10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}}$.