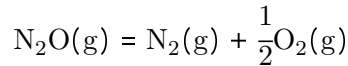


1 Aspect cinétique de la décomposition de N_2O CCINP MP 2021

Soit la réaction de décomposition de N_2O suivante, supposée totale dans le domaine de température T considéré :



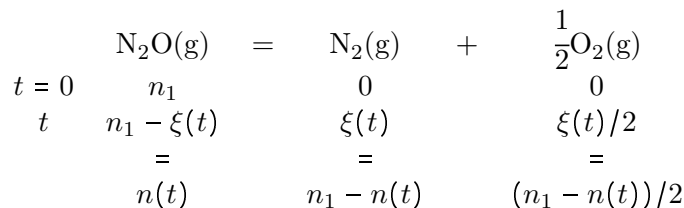
À V , préalablement vidé, une quantité n_1 de protoxyde d'azote à la pression initiale P_1 . Soit $n(t)$ la quantité de matière en protoxyde d'azote à une date ultérieure t quelconque. On suit l'évolution de la réaction en mesurant la pression totale $P(t)$ en fonction du temps. Les résultats obtenus à 873 K sont reportés dans le tableau ci-dessous.

t (s)	0	25	45	90
$P(t)/P_1$	1,000	1,120	1,196	1,314

1. Établir l'expression $P(t) - \frac{3}{2}P_1$ en fonction de $n(t)$, R , T et V .

Réponse :

On dresse un tableau d'avancement en quantité de matière



La quantité de matière de la phase gazeuse est

$$n_{\text{gaz}}(t) = \frac{3}{2}n_1 - \frac{1}{2}n(t)$$

Par application de l'équation d'état des gaz parfaits à la phase gazeuse à t et à $t = 0$:

$$P(t) = \frac{n_{\text{gaz}}(t)RT}{V} \quad \text{et} \quad P_1 = \frac{n_1 RT}{V}$$

On en déduit

$$P(t) - \frac{3}{2}P_1 = -\frac{n(t)RT}{2V}$$

2. En déduire l'expression de la vitesse volumique de la réaction $v = -\frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$ en fonction de R , T et $\frac{dP}{dt}$.

Réponse :

En dérivant l'expression obtenue à la question précédente

$$v = \frac{2}{RT} \frac{dP}{dt}$$

La réaction est d'ordre 1 par rapport à N_2O avec k la constante de vitesse à la température T .

3. Établir l'équation différentielle vérifiée par $P(t)$. On la mettra sous la forme :

$$\frac{dP}{dt} + kP = \frac{3}{2}kP_1$$

Réponse :

La loi de vitesse s'écrit

$$v = k[\text{N}_2\text{O}] = \frac{k}{V}n(t) \quad \text{avec} \quad \frac{n(t)}{V} = -\frac{2\left(P(t) - \frac{3}{2}P_1\right)}{RT}$$

On en déduit

$$-\frac{2k\left(P(t) - \frac{3}{2}P_1\right)}{RT} = \frac{2}{RT} \frac{dP}{dt} \quad \text{soit} \quad \boxed{\frac{dP}{dt} + kP = \frac{3}{2}kP_1}$$

4. Donner l'expression de $P(t)$ et l'allure du graphe correspondant.

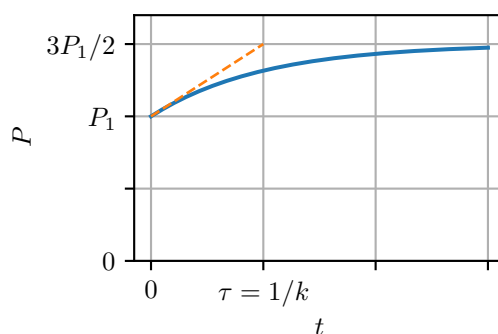
Réponse :

Par intégration de l'équation différentielle,

$$P(t) = \lambda \exp(-kt) + \frac{3}{2}P_1$$

A $t = 0$, $P(t = 0) = P_1$, on en déduit $\lambda = -P_1/2$. D'où la solution

$$\boxed{P(t) = \frac{3}{2}P_1 - \frac{P_1}{2} \exp(-kt)}$$



5. La figure 1 est la représentation graphique de $\ln\left(3 - 2\frac{P}{P_1}\right)$ en fonction du temps, tracée à l'aide des données du tableau ci-dessus. En tirer la valeur de k .

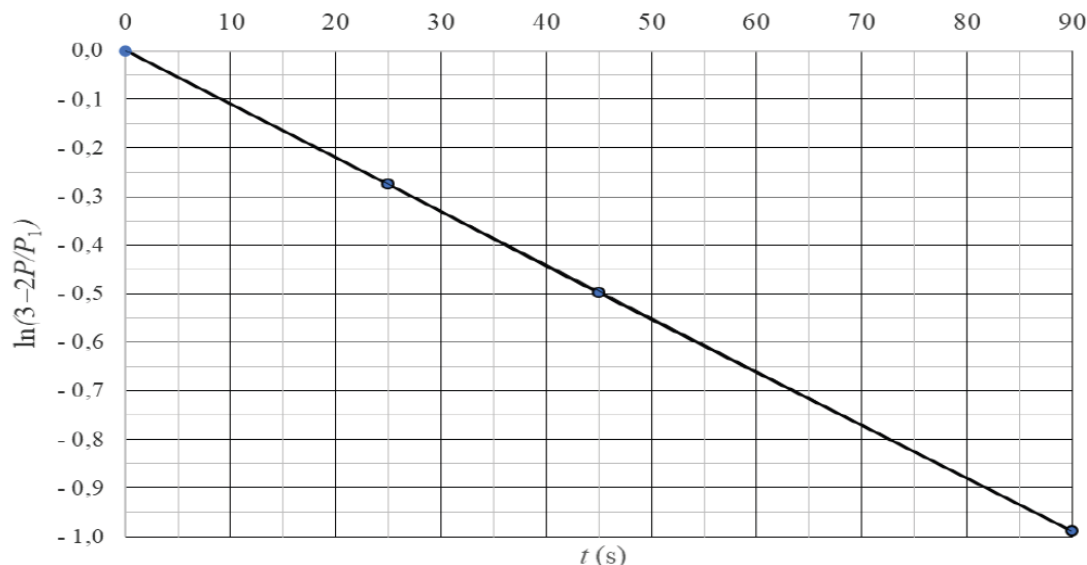


FIGURE 1 – Graphe $\ln\left(3 - 2\frac{P}{P_1}\right) = f(t)$ avec t en secondes

Réponse :

D'après la question précédente,

$$\exp(-kt) = -\frac{P(t) - 3P_1/2}{P_1/2} = 3 - 2\frac{P(t)}{P_1}$$

En passant au logarithme népérien, on obtient la fonction $f(t) = -kt$.

On identifie la constante de vitesse $k = \frac{1}{90} = 0,011 \text{ s}^{-1}$.

6. On rappelle que le temps de demi-réaction est défini comme la durée au bout de laquelle l'avancement est égal à la moitié de l'avancement final (c'est-à-dire quand $t \rightarrow \infty$) et qu'il vaut $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ pour une réaction d'ordre 1. Calculer $t_{1/2}$ pour la réaction étudiée.

Réponse :

$$t_{1/2} = 62 \text{ s}$$

7. Rappeler la loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation de la réaction est $E_a = 280 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calculer le temps de demi-réaction à la température $T_2 = 1200 \text{ K}$.

Réponse :

D'après la loi d'Arrhenius,

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

En notant $t_{1/2}^I$ le temps de demi-réaction à la température T_2 , on a

$$\frac{t_{1/2}^I}{t_{1/2}} = \frac{k(T)}{k(T_2)}$$

En utilisant la loi d'Arrhénius,

$$\frac{k(T)}{k(T_2)} = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2}\right)\right)$$

On en déduit

$$t'_{1/2} = t_{1/2} \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2}\right)\right) = 1,7 \text{ ms}$$
