

CHAP 06

ETUDE MACROSCOPIQUE DE L'ÉVOLUTION D'UN SYSTEME

La famille des oxydes d'azote compte le protoxyde d'azote (N_2O), le trioxyde d'azote (N_2O_3), le tétraoxyde de diazote (N_2O_4) et le pentaoxyde d'azote (N_2O_5).

Les oxydes d'azote proviennent essentiellement de procédés de combustion. Une grande part des émissions est due :

- au transport routier (55%) ;
- à l'industrie manufacturière (14%) ;
- et au résidentiel/ tertiaire (10%).
- Le reste provient de l'agriculture et la sylviculture (9%) la transformation d'énergie (8%) et les autres transports 4%

Les oxydes d'azotes sont produits en quantité importante dans certains milieux de travail impliquant la fabrication, la réduction et la manipulation d'acide nitrique, le décapage de métaux à l'acide; la production de produits chimiques ; la réalisation d'activités de soudage (soudage à l'arc et au chalumeau); la combustion du gaz naturel en présence d'oxygène.

L'exposition aux oxydes d'azote peut détériorer la condition respiratoire. Les oxydes d'azote favorisent des problèmes respiratoires, une hyperactivité des bronches chez les asthmatiques, et une augmentation de la sensibilité des bronches aux infections microbiennes chez les enfants.

Ils participent à 3 phénomènes différents de pollution atmosphérique :

- formation de pluies acides,
- pollution photochimique : création de composés oxydants tels que l'ozone,
- augmentation de l'effet de serre.

Le pentaoxyde de diazote N_2O_5 se décompose lentement en dioxygène O_2 et en dioxyde d'azote NO_2 . On suit l'évolution temporelle de la concentration en N_2O_5 de la solution à une température de 20°C

| | | | | | | | | |
|--------------------------------------|-----|-----|-----|-----|----|----|----|----|
| t (min) | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| $[N_2O_5]_t$ (mmol.L ⁻¹) | 250 | 210 | 180 | 125 | 90 | 60 | 45 | 30 |

1. Vitesse volumique de disparition.

1. Ecrire l'équation de la réaction.
2. A l'aide des mesures du tableau, on a construit la courbe (1) qui représente $[N_2O_5] = f(t)$. La modéliser.
3. Rappeler l'expression de la vitesse volumique :
 - de **disparition** en fonction des concentrations d'un réactif de réaction. Prendre l'exemple du pentaoxyde de diazote à différents instants et déterminer la vitesse volumique de disparition du pentaoxyde de diazote à t = 20 min.
 - de **formation** en fonction des concentrations d'un produit de réaction.
4. Rappeler l'expression de la vitesse volumique :
 - de **disparition** en fonction de la dérivée de la concentration d'un réactif de réaction. Découper et coller la courbe 2 donnée en Annexe. Graphiquement, déterminer la vitesse volumique de disparition du pentaoxyde de diazote à t = 20 min.
 - de **formation** en fonction de la dérivée de la concentration d'un produit de réaction.
5. Exprimer les écarts éventuels constatés entre les deux valeurs de la vitesse volumique de disparition du pentaoxyde de diazote à t = 20 min.
6. Découper et coller la courbe 3. Comparer, sans nécessairement les calculer, les vitesses de réaction au cours du temps. Justifier par un tracé graphique à l'aide de la courbe.

2. Facteurs cinétiques.

7. Rappeler la notion de facteur cinétique. Citer quelques facteurs cinétiques.
8. Quel est le facteur cinétique responsable de la variation de la vitesse ? Expliquer.
9. Découper et coller la courbe 4. Tracer qualitativement mais de façon cohérente sur le graphique, en rouge, l'allure de la courbe pour une température supérieure à 20°C. Justifier.
10. La transformation est accélérée en présence d'un catalyseur solide. Rappelez la notion de catalyseur. De quel type de catalyseur s'agit-il ?

3. Loi de vitesse d'ordre 1.

11. Introduire la notion de loi de vitesse. Préciser les notions de loi de vitesse d'ordre zéro, d'ordre 1 et d'ordre 2. Pour la suite de l'étude, on va supposer que la loi de vitesse de disparition du pentaoxyde de diazote est d'ordre 1. Pour vérifier l'ordre 1 de la loi de vitesse qui régit une transformation chimique, on peut utiliser différentes méthodes.

12. **Méthode 1 : A partir de la courbe** $v_d = f([N_2O_5])$

Vérification expérimentale.

L'évolution de la concentration en pentaoxyde de diazote et de sa vitesse de disparition sont données ci-dessous.

| | | | | | |
|---|-----|------|-----|------|-----|
| $[N_2O_5]$ (mmol.L ⁻¹) | 210 | 180 | 125 | 90 | 45 |
| $v_d(N_2O_5)$ (mmol.L ⁻¹ .mn ⁻¹) | 7,0 | 5,66 | 4,5 | 3,25 | 1,5 |

Découper et coller la courbe 5 qui modélise l'évolution de la vitesse en fonction de la concentration du pentaoxyde de diazote: $v_d = f([N_2O_5])$. Vérifier que la réaction lente de décomposition du pentaoxyde de diazote peut effectivement être décrite par une loi de vitesse d'ordre 1. Déterminer la constante de vitesse $k_{\text{Méthode 1}}$.

13. **Méthode 2: A partir de la courbe** $[N_2O_5] = f(t)$

Dans l'hypothèse où l'évolution de la concentration du pentaoxyde de diazote $[N_2O_5]$ au cours du temps, suit une loi

de vitesse d'ordre 1, établir l'équation différentielle suivante : $\frac{d[N_2O_5]_{(t)}}{dt} + k \times [N_2O_5]_{(t)} = 0$

Découper et coller la courbe 6. En faisant un parallèle avec la décharge d'un condensateur vue en physique, en déduire la solution de l'équation différentielle précédente. Conclure sur l'allure de la courbe $[N_2O_5] = f(t)$

Ce résultat est-il en accord avec la courbe 1 ? Déterminer la constante de vitesse $k_{\text{Méthode 2}}$.

14. **Méthode 3 : A partir de la courbe** $\ln\left(\frac{[N_2O_5]_{(t)}}{[N_2O_5]_0}\right) = f(t)$

A la question précédente, on a obtenu une vérification que la réaction lente de décomposition du pentaoxyde de diazote peut être décrite par une loi de vitesse d'ordre 1, grâce à la courbe exponentielle décroissante. Mais en général on préfère avoir des fonctions linéaires.

Montrer que la solution donnée à la question précédente, peut se mettre sous la forme $\ln\left(\frac{[N_2O_5]_{(t)}}{[N_2O_5]_0}\right) = -k \times t$.

Conclure sur l'allure de la courbe $\ln\left(\frac{[N_2O_5]_{(t)}}{[N_2O_5]_0}\right) = f(t)$.

Vérification expérimentale. Compléter le tableau suivant :

| | | | | | | | | |
|---|-----|-------|-------|-------|------|-------|-------|----|
| t (min) | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| $[N_2O_5]_t$ (mmol.L ⁻¹) | 250 | 210 | 180 | 125 | 90 | 60 | 45 | 30 |
| $\ln\left(\frac{[N_2O_5]_t}{[N_2O_5]_0}\right)$ | 0 | -0,17 | -0,33 | -0,69 | -1,0 | -1,42 | -1,71 | |

A partir de ces calculs, on a tracé la courbe 7 (à découper et coller) représentant $\ln\left(\frac{[N_2O_5]_{(t)}}{[N_2O_5]_0}\right) = f(t)$

Vérifier que la courbe 7, est en accord avec l'ordre 1 de la loi de vitesse de la réaction lente de décomposition du pentaoxyde de diazote. Déterminer la constante de vitesse $k_{\text{Méthode 2}}$.

15. Comparer les résultats des valeurs des constantes de vitesse k.

4. Temps de demi-réaction.

16. Découper et coller la courbe 8. Définir la notion de temps de demi-réaction. Déterminer sa valeur. Faire apparaître la méthode sur la courbe 8.

17. Dans le cas d'une réaction chimique dont la loi de vitesse est d'ordre 1, que peut-on en déduire du temps de demi-réaction si on modifie les concentrations initiales en pentaoxyde de diazote ?