

Correction du DL n°5

Partie I. Décomposition de l'uranium.

1. On remarque que Z augmente et qu'il n'y a qu'une seule particule au début : ce sont des désintégrations β^-



2. Si les réactions suivent la loi de Van't Hoff, l'ordre partiel est égal au nombre stoechiométrique

$$v_1 = k_1 [\text{U}] \quad \text{et} \quad v_2 = k_2 [\text{Np}]$$

3. Pour une réaction d'ordre 1 $v = -\frac{dC}{dt} = kC \Rightarrow C = C_0 e^{-kt}$

$$\text{à } t = t_{1/2} \quad C = \frac{C_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$\text{D'où } \frac{\ln 2}{k_1} = 23,5 \text{ min} \quad \text{et} \quad \frac{\ln 2}{k_2} = 2,35 \text{ jours}$$

$$4. \quad v_1 = -\frac{d[\text{U}]}{dt} = k_1 [\text{U}] \Rightarrow [\text{U}] = [\text{U}]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{d[\text{Np}]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 [\text{U}]_0 e^{-k_1 t} - k_2 [\text{Np}]$$

par résolution de l'équation différentielle, on a

$$[\text{Np}] = \frac{k_1 [\text{U}]_0}{k_2 - k_1} \cdot [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]$$

$$\text{et } [\text{Pu}] = [\text{U}]_0 - [\text{U}] - [\text{Np}]$$

$$[\text{Pu}] = [\text{U}]_0 - [\text{U}]_0 e^{-k_1 t} - \frac{k_1 [\text{U}]_0}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]$$

$$(U_0 = [\text{U}]_0)$$

5. $[\text{Np}]$ est maximum lorsque $\frac{d[\text{Np}]}{dt} = 0$

$$\Leftrightarrow v_1 = v_2$$

$$\Leftrightarrow k_1 V_0 e^{-k_1 t_m} = k_2 \frac{k_1 V_0}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t_m} - e^{-k_2 t_m}]$$

$$\Leftrightarrow e^{-k_2 t_m} \cdot \frac{k_2}{k_2 - k_1} = e^{-k_1 t_m} \cdot \underbrace{\left(\frac{k_2}{k_2 - k_1} - 1 \right)}_{= \frac{k_1}{k_2 - k_1}}$$

$$\Leftrightarrow k_2 e^{-k_1 t_m} = k_1 e^{-k_2 t_m}$$

$$\Leftrightarrow t_m = \frac{1}{k_2 - k_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} \quad \text{et} \quad \begin{cases} k_1 = 2,95 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} \\ k_2 = 2,05 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} \end{cases}$$

D'où $t_m = 4,84 \cdot 10^2 \text{ min}$ est le temps au bout duquel la teneur en N_p est maximum.

Partie II - Étude de la réduction des ions Co^{3+}

1. Dans l'hypothèse d'un ordre 1 pour Fe^{2+} et pour Co^{3+} :

$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k[\text{Fe}^{2+}][\text{Co}^{3+}] \quad (1)$$

Dans l'expérience $[\text{Co}^{3+}]_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0$ et $v_{\text{Fe}^{2+}} = v_{\text{Co}^{3+}}$ donc $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Co}^{3+}]$ à chaque instant (conditions stoechiométriques)

$$\begin{aligned} (1) &\Rightarrow -\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k[\text{Fe}^{2+}]^2 \\ &\Rightarrow \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^2} = -k dt \\ &\Rightarrow \int_{[\text{Fe}^{2+}]_0}^{[\text{Fe}^{2+}]} \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^2} = -\int_0^t k dt = -kt \\ &\Rightarrow \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]_0} + kt \end{aligned}$$

Une régression linéaire $\frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} = f(t)$ avec les résultats expérimentaux donne $R^2 = 0,9999916$ donc $\frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} = f(t)$ est une droite. Donc les résultats expérimentaux sont en accord avec l'hypothèse d'ordre 1 pour Fe^{2+} et Co^{3+} .

On obtient $k = 80,2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

2. Une régression linéaire $k = f\left(\frac{1}{[\text{H}^+]}\right)$ donne $R^2 = 0,997$. Le modèle linéaire est moyen.

Si on admet que le modèle est acceptable, on a :

$$\begin{cases} \alpha \approx 17,5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \\ \beta \approx 47,7 \text{ s}^{-1} \end{cases}$$

3.1.

Pour le mécanisme (a) :

$$\left. \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} \right|_{(a)} = v_a = k_0 [\text{Co}^{3+}][\text{Fe}^{2+}] \quad (\text{d'après la loi de Van't Hoff})$$

Pour le mécanisme (b)

$$\left. \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} \right|_{(b)} = v_2 = k_2 [\text{CoOH}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]$$

$$\text{or } K_1 = \frac{[\text{CoOH}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Co}^{3+}]}$$

$$\text{donc } \left. \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} \right|_{(b)} = \frac{K_1 k_2 [\text{Co}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]}$$

Les deux mécanismes se produisent simultanément donc

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} &= \left. \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} \right|_{(a)} + \left. \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} \right|_{(b)} \\ \Rightarrow \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} &= \left(k_0 + \frac{K_1 k_2}{[\text{H}^+]} \right) [\text{Co}^{3+}][\text{Fe}^{2+}] \end{aligned}$$

Le modèle permet de retrouver un ordre 1 pour Co^{3+} et pour Fe^{2+} et $k = k_0 + \frac{K_1 k_2}{[\text{H}^+]}$ est cohérent avec

les résultats de la question 2.

$$3.2 \quad k = k_0 + \frac{K_1 k_2}{[\text{H}^+]} = \alpha + \frac{\beta}{[\text{H}^+]}$$

$$\text{donc } \alpha = k_0 \text{ et } \beta = K_1 k_2$$

Application numérique :

$$\begin{cases} k_0 = 17,5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \\ k_2 = \frac{\beta}{K_1} = 8830 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \end{cases}$$

Partie III Décomposition du pentaoxyde de diazote

- 1) D'après l'énoncé, la réaction de décomposition de N_2O_5 est du premier ordre. et V cte. On peut donc écrire :

$$v = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5]$$

Cette relation s'intègre sur $[0; t]$ en :

$$[N_2O_5] = [N_2O_5]_0 \exp(-kt) \quad (1)$$

$$\text{ou } \ln[N_2O_5] = \ln[N_2O_5]_0 - kt \quad (2)$$

Soit N_2O_5 se comporte comme un gaz parfait. et T est constante.

$$P_{N_2O_5} V = n_{N_2O_5} RT \Rightarrow P_{N_2O_5} = [N_2O_5] RT$$

Or la loi des gaz parfait appliquée à $t = 0$ s'écrit :

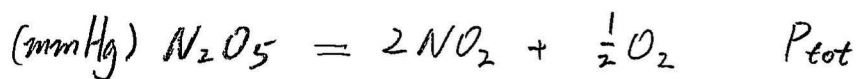
$$P_0 V = n_0 RT \text{ avec } n_0 = n_{N_2O_5,0}$$

$$\Rightarrow P_0 = [N_2O_5]_0 RT$$

Donc relation (1) $\Rightarrow [N_2O_5] RT = [N_2O_5]_0 RT \cdot \exp(-kt)$

$$\Rightarrow P_{N_2O_5} = P_0 \exp(-kt) \quad (3)$$

- 2) Les gaz étant parfaits, on peut exprimer la pression P dans l'enceinte grâce à la loi : $PV = n_t RT$ où n_t désigne la quantité de matière totale de gaz à l'instant considéré. soit $\Delta P_{N_2O_5} = \frac{\Delta n_{N_2O_5} RT}{V} = \frac{\xi RT}{V}$, on établit un tableau d'avancement de pression partielle.



$$EI \quad P_0 \quad 0 \quad 0 \quad P_0$$

$$Eqg. \quad P_0 - \Delta P_{N_2O_5} \quad 2\Delta P_{N_2O_5} \quad \frac{1}{2}\Delta P_{N_2O_5} \quad P = P_0 + \frac{3}{2}\Delta P_{N_2O_5}$$

$$\Rightarrow \Delta P_{N_2O_5} = \frac{2}{3}(P - P_0), \text{ alors } P_{N_2O_5} = P_0 - \Delta P_{N_2O_5} = \frac{5}{3}P_0 - \frac{2}{3}P \quad (4)$$

On introduit la relation (4) dans la (3)

$$\frac{5}{3}P_0 - \frac{2}{3}P = P_0 \exp(-kt) \quad (5) \quad \text{D'après rearrangement.}$$

$$\text{on trouve } P = \frac{P_0}{2}(5 - 3 \exp(-kt))$$

3) On transfère (5) sous la forme affine par logarithme

$$\ln\left(\frac{5}{3}P_0 - \frac{2}{3}P\right) = \ln P_0 - kt$$

On peut donc faire une régression linéaire avec les résultats expérimentaux $(t_i; \ln(\frac{5}{3}P_0 - \frac{2}{3}P_i))$ on obtient:

$$R^2 = 0,9989... \approx 0,999$$

L'expérience vérifie donc bien que la réaction est d'ordre 1, avec une bonne précision $R^2 \approx 0,999$.

$$\text{La pente donnée } a = -k = -4,884 \cdot 10^{-4}$$

$$\Rightarrow k = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

4) À l'instant $t_1 = 2250 \text{ s}$, on a $[N_2O_5]_{t_1} = \frac{1}{3}[N_2O_5]_0$

$$\text{tell que la relation (2)} \Rightarrow k = \frac{1}{t_1} \ln \frac{[N_2O_5]_0}{[N_2O_5]_{t_1}} = \frac{1}{t_1} \ln \frac{[N_2O_5]_0}{\frac{1}{3}[N_2O_5]_0}$$

$$k = \frac{\ln 3}{t_1} = 4,88 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

ce qui est bien cohérent avec la valeur trouvée au 2).

Par définition du temps de demi-réaction, à l'instant $t_{1/2}$

$$\text{on a } [N_2O_5]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2} [N_2O_5]_0$$

$$\text{tel que la relation (2)} \Rightarrow k t_{1/2} = \ln \frac{[N_2O_5]_0}{[N_2O_5]_{t_{1/2}}} = \ln 2$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 1420 \text{ s}$$

Pour une réaction d'ordre 1, il est fondamental de retenir que le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale en réactif, donc ici de la pression initiale (si T et V sont constantes.) Alors, $t_{1/2}$ ne dépend que de k , donc que de la température (la loi d'Arrhenius).

5) On veut que, $t_2 = 30 \text{ min} = 1800 \text{ s}$, la concentration de N_2O_5 soit de $0,05 [N_2O_5]_0$. La nouvelle constante de vitesse k' donc vérifier avec la relation (2)

$$\ln(0,05 [N_2O_5]_0) = \ln([N_2O_5]_0) - k' t_2$$

$$k' = -\frac{\ln 0,05}{t_2} = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

On rappelle qu'à $T = 433,15 \text{ K}$, on avait trouvé : $k = 4,88 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Par loi d'Arrhenius : $k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

On peut en déduire :

$$\frac{k}{k'} = \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)\right)$$

$$\text{D'où } \ln \frac{k}{k'} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right) \Rightarrow T' = \left(\frac{R}{E_a} \ln \frac{k}{k'} + \frac{1}{T}\right)^{-1}$$

$$T' = \left(\frac{8,314}{103 \cdot 10^3} \ln \frac{4,88 \cdot 10^{-4}}{1,66 \cdot 10^{-3}} + \frac{1}{433,15}\right)^{-1} = 452,5 \text{ K}$$

D'où la valeur de la température cherchée $T' = 179^\circ \text{C}$.