

Corrigé exercice 6

DÉCOMPOSITION DE L'ÉTHANAL GAZEUX

1) La réaction a lieu en phase gazeuse, à volume V et température T constants (transformation **isochore** et **isotherme**, $t = 518^\circ\text{C}$, $T = 791\text{ K}$).

Rassemblons dans un tableau les quantités de matière de chacune des espèces à l'instant initial ($t = 0$), et au temps de demi-réaction ($t = \tau$) :



À $t = 0$, la quantité de matière totale de gaz est : $n_{tot} = n_0$. D'où la pression initiale :

$$P_0 = n_0 \frac{RT}{V}$$

À $t = \tau$, la quantité de matière totale de gaz est $n_{tot} = 3 \times \frac{n_0}{2}$. La pression vaut donc :

$$P_\tau = \frac{3}{2} n_0 \frac{RT}{V} = \frac{3}{2} P_0$$

Pour déterminer τ , on peut donc suivre l'évolution de la réaction à l'aide d'un manomètre :

Le temps de demi-réaction est ici la durée au bout de laquelle la pression initiale a été multipliée par $\frac{3}{2}$.

2) On voit que le temps de demi-réaction dépend de la pression initiale : **l'ordre 1 est donc exclu** pour cette décomposition. En analysant rapidement le tableau de valeurs, on voit que quand P_0 est multipliée par 2, τ est divisé par 2. En effet :

pour $P_0 = 100\text{ mmHg}$, on trouve $\tau = 1400\text{ s}$,

pour $P_0 = 204\text{ mmHg}$ ($\approx 100 \times 2$), on trouve $\tau = 675\text{ s}$ ($\approx \frac{1400}{2}$),

pour $P_0 = 400\text{ mmHg}$ ($= 100 \times 4$), on trouve $\tau = 355\text{ s}$ ($\approx \frac{1400}{4}$).

Ce n'est qu'une analyse rapide, qui permet de **supposer** que la réaction est d'ordre 2, car on a établi en cours que pour l'ordre 2, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale (donc ici à la pression initiale).

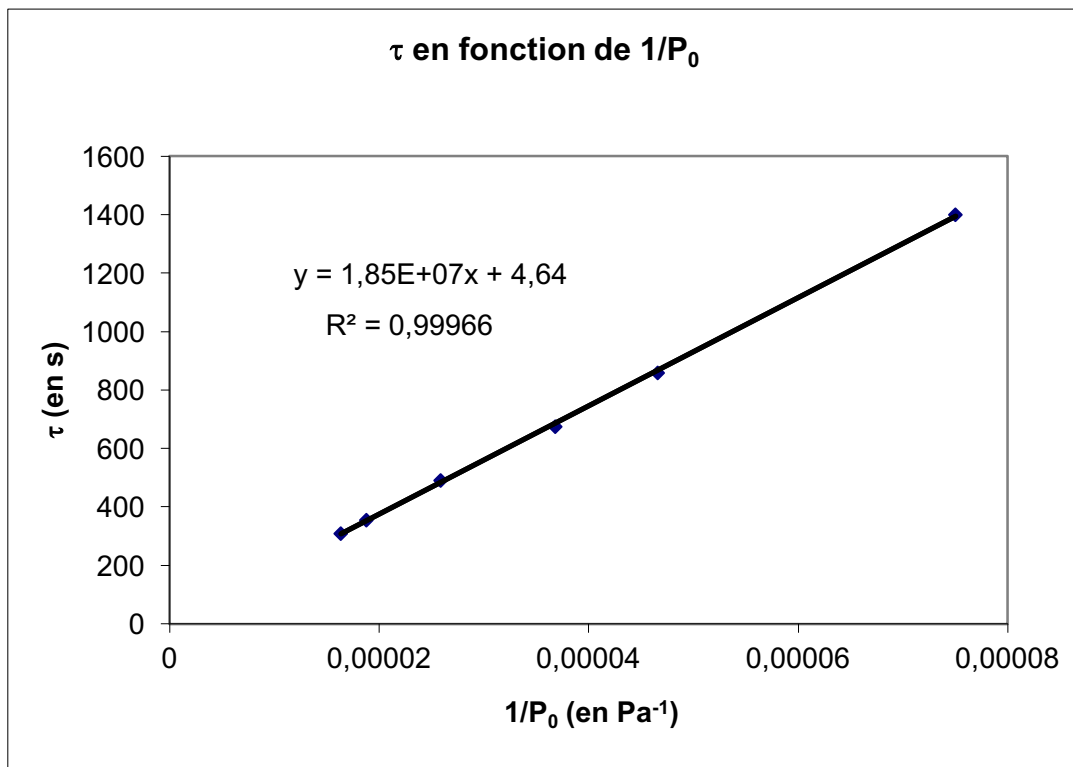
La relation (à retrouver rapidement en intégrant une cinétique d'ordre 2 et en l'appliquant à $t = \tau$) est :

$$\tau = \frac{1}{k[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}$$

On convertit alors en pression, ce qui donne :

$$\tau = \frac{RT}{kP_0}$$

Si on obtient une droite de pente α en portant τ en fonction de $\frac{1}{P_0}$, c'est que la réaction est bien d'ordre 2. On accède à k grâce à l'expression : $k = \frac{RT}{\alpha}$.



On constate que les points sont bien alignés : on perçoit à peine les écarts entre les points et la droite de régression. Il n'y a pas de courbure. Le coefficient de corrélation est bon ($R^2 = 0,9997$).

La linéarité est donc bien vérifiée, ce qui valide une

cinétique d'ordre 2

La pente vaut $\alpha = 1,85 \times 10^7 \text{ s} \cdot \text{Pa}$, donc :

$$k = 3,6 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0,36 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Remarque : Attention aux unités ! Lors du tracé de la courbe, on est passé aux unités S.I., on obtient donc k en unités S.I.