

## 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 ( $t = \tau$ ), ainsi que la quantité de matière totale de gaz

	$\text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}$	total gaz
À $t = 0$	$n_0$	0	0	$n_0$
À $t = \tau$	$\frac{n_0}{2}$	$\frac{n_0}{2}$	$\frac{n_0}{2}$	$\frac{3n_0}{2}$

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  $\tau$ , 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,  $\tau$  semble être 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 :

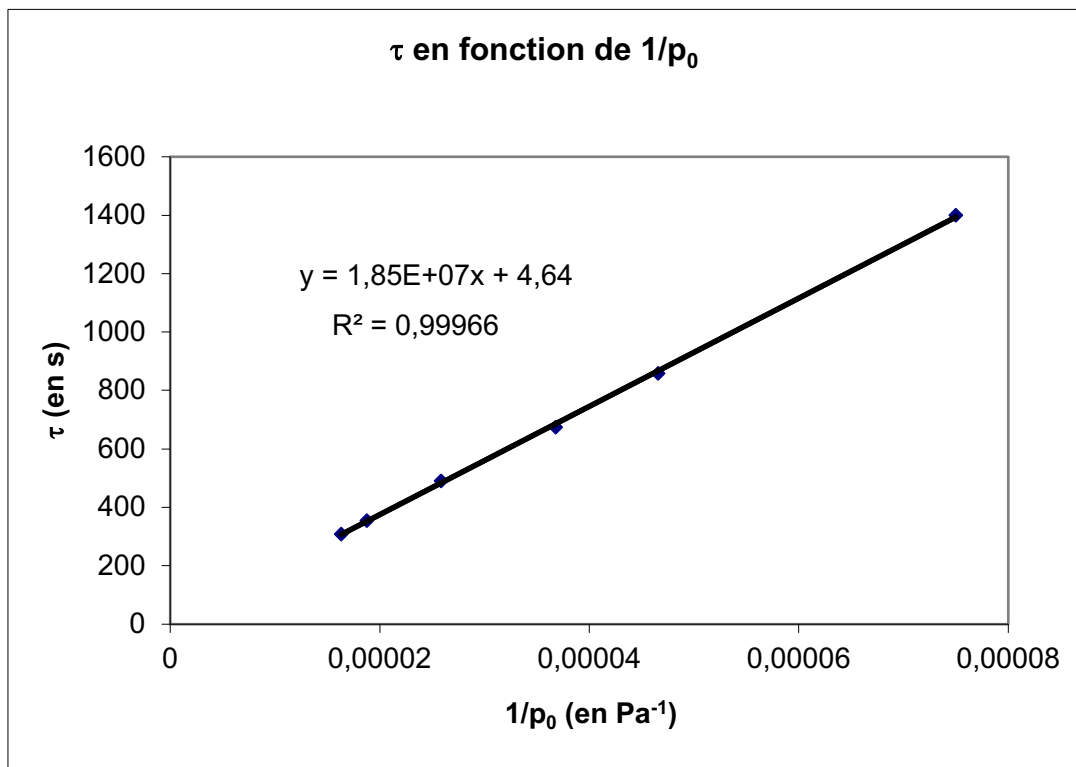
$$\tau = \frac{1}{k[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}$$

**On convertit alors en pression**, en utilisant le fait que  $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = \frac{n_0}{V} = \frac{n_0 RT}{VRT} = \frac{p_0}{RT}$ , ce qui donne :

$$\tau = \frac{RT}{kp_0}$$

Si on obtient une droite de pente  $\alpha$  en portant  $\tau$  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.*