

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

	CH_3CHO	CH_4	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 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 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 :

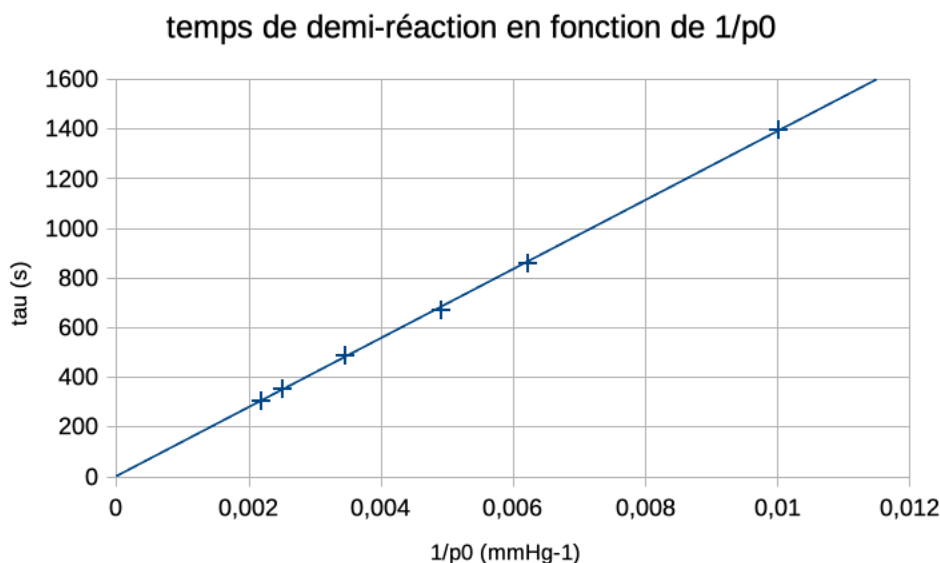
$$\tau = \frac{1}{k[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}$$

Cette loi modèle de l'ordre 2 relie le temps de demi-réaction à la concentration initiale du réactif. Or dans le tableau de valeurs expérimentales, c'est la pression initiale p_0 dans l'enceinte qui figure. Pour pouvoir utiliser les données du tableau, il faut donc **convertir la relation précédente pour faire apparaître p_0 à la place de $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0$** . Pour cela, on utilise 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 :

$$\tau = \frac{RT}{k} \cdot \left(\frac{1}{p_0} \right)$$

Le modèle prévoit donc une relation linéaire de τ en fonction de $\frac{1}{p_0}$.

Pour vérifier graphiquement cette linéarité, on peut placer nos points expérimentaux sur un graphe d'abscisse $\frac{1}{p_0}$ et d'ordonnée τ :



Ce graphe est issu du tableau Libre_Office_Calc suivant, dans lequel on a calculé pour chaque point le coefficient de proportionnalité, puis calculé la moyenne, l'écart-type, et l'incertitude-type sur la moyenne des valeurs obtenues.

	A	B	C	D	E
1	p0	tau	1/p0	coef de prop.	
2	mmHg	s	(mmHg) ⁻¹	s.mmHg	
3	100	1400	0,01	1,4000E+05	
4	161	860	0,00621118	1,3846E+05	
5	204	675	0,004901961	1,3770E+05	
6	290	492	0,003448276	1,4268E+05	
7	400	355	0,0025	1,4200E+05	
8	459	308	0,002178649	1,4137E+05	
9					
10			moyenne	1,4037E+05	
11					
12			écart-type	2,0E+03	1,42 %
13					
14			inc-type moy	8,1E+02	0,58 %
15					

On ne dispose d'aucune information sur l'incertitude des données du tableau de l'énoncé. On ne sait notamment pas si, entre l'incertitude sur p_0 et celle sur τ , l'une des deux serait négligeable. Il n'est donc pas possible de placer de barres d'incertitude ni de calculer de résidu normalisé, ce qui serait indispensable pour valider une corrélation.

On dispose toutefois de plusieurs arguments importants :

- les points semblent très proches de la droite de régression, c'est-à-dire que les résidus semblent très faibles par rapport à l'écart entre les points ;
- les points semblent répartis aléatoirement autour de la droite, ce qui indique que les résidus pourraient être dus à la variabilité expérimentale usuelle des mesures ;
- la droite passe très près de l'origine (l'écart à l'origine semble du même ordre que les autres résidus) ;
- enfin, si on calcule le coefficient de proportionnalité pour chaque point, les résultats sont très voisins les uns des autres, l'écart-type étant de 1,4% entre les différentes valeurs.

En conclusion :

Les résultats expérimentaux semblent bien confirmer que la réaction est d'ordre 2.

Pour déterminer la constante cinétique, on utilise le facteur de proportionnalité $a = 1,4037 \cdot 10^5 \text{ s}\cdot\text{mmHg}$, avec $u(a) = 0,0081 \cdot 10^5 \text{ s}\cdot\text{mmHg}$, et on l'assimile, selon la loi modèle, à $a = \frac{RT}{k}$.

On calcule donc k grâce à l'expression :

$$k = \frac{RT}{a}$$

Afin d'avoir des unités cohérentes, on va convertir a en $\text{s}\cdot\text{Pa}$, sachant que $760 \text{ mmHg} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. On trouve alors : $a = 1,871 \cdot 10^7 \text{ s}\cdot\text{Pa}$ et $u(a) = 1,1 \cdot 10^5 \text{ s}\cdot\text{Pa}$.

Conclusion :

$$k = 3,515 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Comme il s'agit d'un quotient, et si on suppose l'incertitude négligeable sur la température, on trouve :

$$\frac{u(k)}{k} \approx \frac{u(a)}{a} = 0,58\%$$

Donc :

$$u(k) = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$