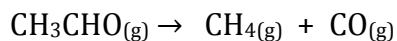


Exercices : corrigé



Exercice 9 : décomposition de l'éthanal en phase gazeuse

Dès 750 K, on observe la décomposition de l'éthanal selon la réaction suivante :



L'évolution de cette réaction est suivie en mesurant la pression P en fonction du temps, le mélange réactionnel étant placé dans une enceinte de volume V constant, et maintenu à température constante (750 K).

Les valeurs suivantes sont obtenues :

t / min	0	4,0	8,6	13,8	19,7	26,5	33,9
P / mmHg	212,5	223,1	233,7	244,4	255	265,6	276

Le millimètre de mercure (mmHg) est une unité qui n'est plus beaucoup utilisée. Il n'est pas nécessaire d'en savoir plus pour traiter l'exercice.

L'éthanal est pur à l'état initial et les gaz sont supposés parfaits.

1) En supposant une réaction d'ordre 1, démontrer l'égalité suivante :

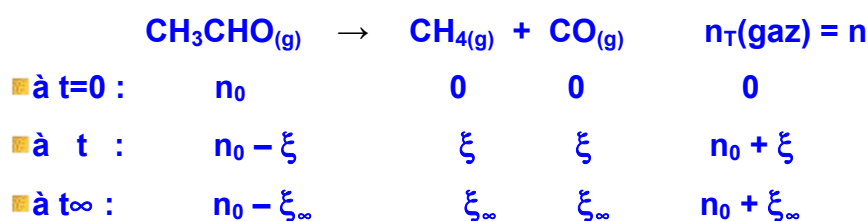
$$k.t = \text{Ln} \frac{P_0}{2P_0 - P} \quad \text{avec :}$$

• k : constante de vitesse de la réaction

- t : temps t
- P₀ : pression initiale de l'éthanal
- P : pression dans l'enceinte à la date t

- 2) Calculer la constante de vitesse k, en effectuant une régression linéaire, dont on reportera les caractéristiques dans la copie, ou en effectuant une représentation graphique.
- 3) Calculer le temps t au bout duquel la moitié de l'éthanal a été consommé. Quelle pression totale règne alors dans l'enceinte ?

Comme pratiquement à chaque fois, un **tableau d'avancement** permet de bien préparer la suite :



Or au bout d'un temps infini, tout l'éthanal a disparu : $n_0 - \xi_\infty = 0$: **$n_0 = \xi_\infty$**

Si la réaction est d'ordre 1, alors cela signifie que :

$$v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^1$$

On sépare les variables, et puis on intègre entre les dates t=0 et t :

$$\text{Ln}\left(\frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}\right) = -k \cdot t$$

Comme les gaz sont assimilés à des gaz parfaits : « PV = nRT » et :

- V = constante
- T = constante

Alors :

$$\begin{aligned} \blacksquare \text{ à } t : & \quad P_{\text{CH}_3\text{CHO}} \cdot V = n_{\{\text{CH}_3\text{CHO}\}} \cdot RT \quad \text{soit : } P_{\text{CH}_3\text{CHO}} \cdot V = (n_0 - \xi) \cdot RT \quad [1] \\ & \quad \text{et } P \cdot V = n \cdot RT \quad \text{soit : } P \cdot V = (n_0 + \xi) \cdot RT \quad [2] \end{aligned}$$

Ecrivons tout :

$$\begin{aligned} \blacksquare \text{ à } t=0 : & \quad P_{\text{CH}_3\text{CHO},0} \cdot V = n_{\{\text{CH}_3\text{CHO},0\}} \cdot RT \quad \text{soit : } P_0 \cdot V = n_0 \cdot RT \\ & \quad \text{et } P_0 \cdot V = n_0 \cdot RT \end{aligned}$$

■ à t_{∞} : $P_{\text{CH}_3\text{CHO},\infty} \cdot V = n_{\{\text{CH}_3\text{CHO},\infty\}} \cdot RT = 0$ car il n'y a plus d'éthanal
 et $P_{\infty} \cdot V = n_{\infty} \cdot RT$ soit : $P_{\infty} \cdot V = (n_0 + \xi_{\infty}) \cdot RT$ soit : $P_{\infty} \cdot V = 2 \cdot n_0 \cdot RT = 2 \cdot P_0 \cdot V$

de [1] : $P_{\text{CH}_3\text{CHO}} \cdot V = (n_0 - \xi) \cdot RT$ [1']

de [2] : $P \cdot V = (n_0 + \xi) \cdot RT$ [2']

[2'] + [1'] : $(P + P_{\text{CH}_3\text{CHO}}) \cdot V = 2 \cdot n_0 \cdot RT = P_{\infty} \cdot V = 2 \cdot P_0 \cdot V$

Ainsi : $(P + P_{\text{CH}_3\text{CHO}}) \cdot V = 2 \cdot P_0 \cdot V$: $(P + P_{\text{CH}_3\text{CHO}}) = 2 \cdot P_0$

$P_{\text{CH}_3\text{CHO}} = 2 \cdot P_0 - P$

Et en $t = 0$: $P_{\text{CH}_3\text{CHO},0} = 2 \cdot P_0 - P_0 = P_0$ OK.

$$\text{Ln}\left(\frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}\right) = \text{Ln}\left(\frac{\frac{n_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{V}}{\frac{n_{\text{CH}_3\text{CHO},0}}{V}}\right) = \text{Ln}\left(\frac{\frac{P_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{RT}}{\frac{P_{\text{CH}_3\text{CHO},0}}{RT}}\right)$$

Ainsi :

$$\text{Ln}\left(\frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}\right) = \text{Ln}\left(\frac{P_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{P_{\text{CH}_3\text{CHO},0}}\right)$$

En utilisant les résultats précédents :

$$\text{Ln}\left(\frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}\right) = \text{Ln}\left(\frac{P_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{P_{\text{CH}_3\text{CHO},0}}\right) = \text{Ln}\left(\frac{2 \cdot P_0 - P}{P_0}\right)$$

C'est le résultat qu'il fallait établir :

$$\text{Ln}\left(\frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}\right) = \text{Ln}\left(\frac{2 \cdot P_0 - P}{P_0}\right) = -k \cdot t$$

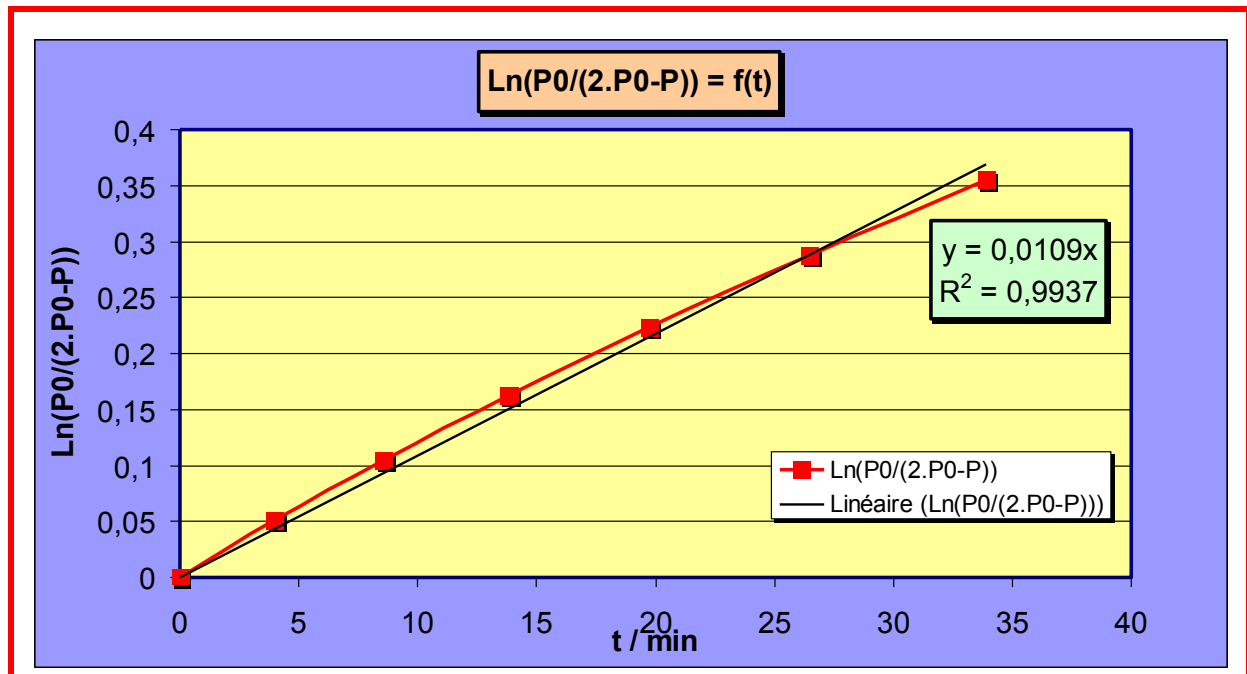
Que l'on peut encore écrire :

$$\text{Ln}\left(\frac{P_0}{2 \cdot P_0 - P}\right) = k \cdot t$$

2. Calculer la constante de vitesse k , en effectuant une régression linéaire, dont on reportera les caractéristiques dans la copie, ou en effectuant une représentation graphique.

Calculons k :

t	P	2.P0-P	Ln(P0/(2.P0-P))
0	212,5	212,5	0
4	223,1	201,9	0,051
8,6	233,7	191,3	0,105
13,8	244,4	180,6	0,163
19,7	255	170	0,223
26,5	265,6	159,4	0,288
33,9	276	149	0,355



Conclusion : ■ la réaction est bien d'ordre 1 et

■ $k = 1,09.10^{-2} \text{ min}^{-1} = 1,1.10^{-2} \text{ min}^{-1}$

3. Calculer le temps t au bout duquel la moitié de l'éthanal a été consommé. Quelle pression totale règne alors dans l'enceinte ?

Le temps au bout duquel la moitié de l'éthanal a disparu est le temps de demi-réaction ; c'est une réaction d'ordre 1 donc :

$t_{1/2} = \text{Ln}2 / k = \text{Ln}2 / 1,1.10^{-2} = 63 \text{ min}$.

Alors : $k.t_{1/2} = \ln 2 = \ln(P_0/(2P_0-P))$

$$2 = P_0/(2P_0-P) \quad 2.(2P_0-P) = P_0 \quad 4.P_0 - 2.P = P_0$$

$$P_0 = 1,5.P_0 = 318,75 \text{ mmHg.}$$