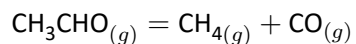


Décomposition de l'éthanal

À 518 °C, la décomposition en phase gazeuse de l'éthanal s'écrit :



À l'instant initial, CH_3CHO est seul dans un enceinte de volume fixe. On réalise la réaction pour diverses valeurs de la pression initiale P_0 dans l'enceinte, et on détermine le temps de demi-réaction τ à l'aide d'un capteur de pression. Les gaz sont supposés parfaits.

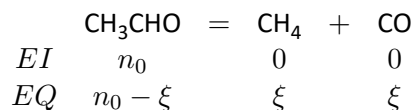
P_0 (mbar)	132	212	268	382	526	604
τ (s)	1400	860	675	492	355	308

- 1) Écrire le tableau d'avancement. Exprimer pression P_τ du mélange lorsque $t = \tau$. Proposer alors une méthode expérimentale pour déterminer τ au moyen d'un capteur de pression.
- 2) En analysant qualitativement le tableau de données (mais sans faire d'étude quantitative pour le moment) et en admettant que la réaction admette un ordre entier, prédire si l'ordre en CH_3CHO est $\alpha = 0, 1$ ou 2 .
- 3) Analyser quantitativement les données afin d'en déduire l'ordre de la réaction et la valeur de la constante cinétique.

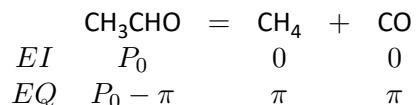


Correction

1) Tableau d'avancement :



Volume et températures étant constants, on peut multiplier chaque case par $\frac{RT}{V}$ afin d'obtenir directement les pressions partielles. On note $\pi = \frac{\xi RT}{V}$ l'avancement en pression.



La pression totale vaut donc :

$$P = P_0 + \pi$$

Le temps de demi-réaction est défini par $\xi = n_0/2$ ou de manière équivalente $\pi = P_0/2$. Ainsi :

$$P_1 = \frac{3P_0}{2}$$

Pour mesurer τ à l'aide d'un simple capteur de pression, il suffit de repérer le temps où la pression (qui ne fait que croître) atteint 1,5 fois sa valeur initiale.

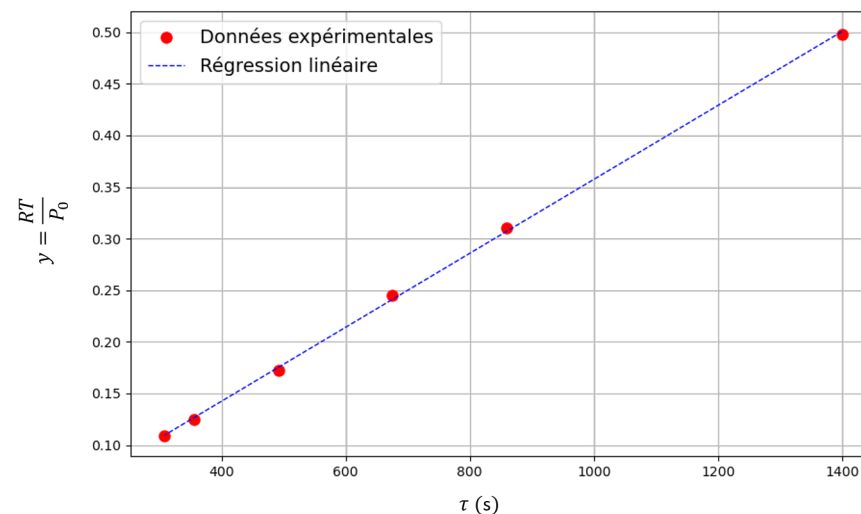
2) On remarque que τ diminue lorsque P_0 augmente. Or, pour un ordre 0 on a : $\tau \propto P_0$, ce qui n'est clairement pas le cas. Pour un ordre 1 on a : $\tau = cte$, ce qui n'est toujours pas le cas. En revanche, pour un ordre 2 on a : $\tau \propto 1/P_0$, ce qui est possible.

On prend donc pour hypothèse que $\alpha = 2$.

3) On rappelle que pour un ordre 2 :

$$\tau = \frac{1}{k [\text{CH}_3\text{CHO}]_0^2} = \frac{RT}{kP_0} \Rightarrow \frac{RT}{P_0} = k \tau$$

On effectue une régression linéaire en posant $y = \frac{RT}{P_0}$ et $x = \tau$. Les points sont visuellement bien alignés, ce qui valide l'hypothèse de l'ordre 2.



La pente k de la régression $y = k \times x$ vaut :

$$k = 3,58 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$