

**Exercice I-3 : Méthode des temps de 1/2 réactions.****Énoncé**

On étudie la décomposition de l'éthanal à 518°C :



P_0 représente la pression initiale en éthanal, les mesures correspondantes du temps de demi-réaction, $\tau_{1/2}$ donnent les résultats suivants :

P_0 (mm Hg)	100	161	204	290	400	459
$\tau_{1/2}$ (s)	1400	860	675	492	355	308

- 1- A l'aide de ces résultats, déterminer l'ordre supposé entier de la réaction, ainsi que la valeur moyenne de la constante de vitesse.
- 2- On définit le temps de 3/4 de réaction comme le temps au bout duquel 75% du réactif initial a disparu. Le calculer pour chacune des pressions initiales.

Correction :

1- On utilise la loi des gaz parfaits :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

avec la pression exprimée en Pa, V en m³ et T en degré K :

Donc $[EtOH]_0 = \frac{P_0}{RT}$ avec la concentration exprimée en mol.m⁻³.

- Pour convertir cette concentration en mol.L⁻¹, on multiplie la pression obtenue par 10⁻³.
- Pour convertir la pression en Pa, il faut multiplier la pression donnée en mmHg par le facteur :

$$\frac{1,013 \cdot 10^5}{760}$$

- On démontre que le temps de demi-réaction, $\tau_{1/2}$, est proportionnel à $[EtOH]_0^{1-\alpha}$ lorsque l'ordre α est différent de 1 et indépendant de la concentration initiale en réactif lorsque α est égal à 1.

•

Démonstration :

On suppose que la réaction met en jeu 1 seul réactif et est de vitesse :

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^\alpha$$

- pour $\alpha = 1$, on a $\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k \cdot t$,

donc au temps de demi-réaction pour lequel $[A]_{\tau_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$, on a :

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

- pour $\alpha \neq 1$, on a $\frac{1}{[A]_t^{\alpha-1}} - \frac{1}{[A]_0^{\alpha-1}} = k \cdot t$,

donc au temps de demi-réaction :

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A]_0^{\alpha-1}} \cdot (2^{\alpha-1} - 1).$$

Dans ce cas, $\ln \tau_{1/2}$ est une fonction affine de $\ln([A]_0)$ de pente égale à $1 - \alpha$.

Détermination de l'ordre à partir du temps de demi-réaction

Exercice I-3

Résultats :

- On trouve ici une droite de pente -1, donc l'ordre α est égal à 2.
- L'ordonnée à l'origine vaut pour $\alpha = 2$, $-\ln k$.
- On en déduit une valeur numérique de $k = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

2- Le temps de 3/4 de réaction, est le temps au bout duquel 3/4 du réactif a réagi, donc la concentration restante en réactif à $\tau_{3/4}$ vaut :

$$[A]_{\tau_{3/4}} = \frac{[A]_0}{4}$$

$$\text{d'où pour une réaction d'ordre 2 : } \tau_{3/4} = \frac{3}{k \cdot [A]_0} = 3\tau_{1/2}.$$

On en déduit le tableau de mesure :

Po (mm Hg)	100	161	204	290	400	459
$\tau_{3/4}$	4200	2580	2025	1476	1065	924