

Dans les études expérimentales en cinétique, exemple d'une réaction en phase gazeuse, où la mesure de la pression totale permet d'accéder à la concentration des réactifs et des produits, et de vérifier la loi de vitesse.

Décomposition de l'éthylamine (sujet concours B ENSA, 2009)

On étudie l'équilibre homogène en phase gazeuse suivant :



À température élevée, on va considérer que cette réaction est quasi totale dans les conditions de l'expérience. Cette réaction est suivie à 500°C par la mesure de la **pression totale** au sein d'un réacteur de volume constant. On a obtenu les résultats suivants :

t (min)	0	2	4	8	20	30
P (bar)	$7,24 \cdot 10^{-2}$	$8,42 \cdot 10^{-2}$	$9,47 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-1}$	$1,34 \cdot 10^{-1}$	$1,41 \cdot 10^{-1}$

1. Donner la définition de la vitesse de la réaction, et l'expression de la loi de vitesse si la réaction admet un ordre α .
2. Donner les expressions de la concentration de l'éthylamine à t et à t_0 en fonction de la pression initiale P_0 et de la pression totale P.
3. Si on suppose une cinétique du 1^{er} ordre, donner la relation liant les pressions P, P_0 et le temps
4. Vérifier que les données expérimentales confirment l'ordre 1.

Correction :

1.

$$v = - \frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]}{dt} = \frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} = \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

(les réactifs et produits sont des gaz, on écrit quand même la vitesse avec leurs concentrations).

et $v = k [\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]^\alpha$, avec k constante de vitesse
et α ordre partiel de la réaction par rapport à $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
(et ici aussi ordre global de la réaction).

2.

Établissons un tableau d'avancement en pression:

(comme $P_i V = n_i RT$, en supposant tous les gaz parfaits,

$$P_i = n_i \frac{RT}{V}, \quad V = \text{cte}, \quad R \text{ et } T \text{ aussi,}$$

$\Rightarrow$ on passe des n_i à P_i en les multipliant par le

$$\text{facteur constant } \frac{RT}{V})$$

D'où:

	$C_2H_5NH_2$
$\frac{d}{dt} \big _{t=0}$	P_0
$\frac{d}{dt}$	$P_0 - p$
$\frac{d}{dt} \big _{\text{max}}$	$P_0 - p_{\text{max}} = 0$

C_2H_4	$+ NH_3$
0	0
$p_{\text{max}} = P_0$	p avec $p = \frac{2}{3} \frac{RT}{V}$
	$p_{\text{max}} = P_0$

D'où

$$\text{à } t: P_T = P = (P_0 - p) + p + p = P_0 + p \Rightarrow p = P - P_0$$

$$\text{Or, } p_{C_2H_5NH_2} = P_0 - p = P_0 - (P - P_0) = 2P_0 - P.$$

Soit

$$[\text{éthylamine}]_t = (2P_0 - P) / RT$$

et

$$[\text{éthylamine}]_0 = P_0 / RT$$

3.

Réaction d'ordre 1: $-\frac{d(C_2H_5NH_2)}{dt} = k [C_2H_5NH_2]$

D'où: $\frac{d(C_2H_5NH_2)}{C_2H_5NH_2} = -k dt \Rightarrow$

$$\ln \frac{C_2H_5NH_2}{C_2H_5NH_2}_0 = -kt$$

et donc $\ln \frac{2P_0 - P}{P_0} = -kt$, soit

$$\boxed{\ln \left(2 - \frac{P}{P_0} \right) = -kt}$$

4.

On représente $\ln\left(2 - \frac{P}{P_0}\right) = f(t)$, on obtient une droite
linéaire décroissante de pente $-k = -0,093 \text{ min}^{-1}$

soit $\boxed{k = 0,093 \text{ min}^{-1}}$, ce qui confirme

l'hypothèse de l'ordre 1.