

## ★ ER ★ Cinétique formelle gazeuse

À des températures supérieures à  $250^{\circ}\text{C}$ , le chlorure de sulfuryle  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  gazeux se dissocie complètement en  $\text{SO}_2(\text{g})$  et  $\text{Cl}_2(\text{g})$ . La réaction est suffisamment lente pour qu'on puisse suivre son avancement en mesurant l'augmentation de la pression totale  $P$  en fonction du temps.

On trouve les valeurs ci-dessous, à  $279^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$  ayant été introduit dans un récipient de volume constant préalablement vidé à l'aide d'une pompe à diffusion.

On note  $C$  la concentration du chlorure de sulfuryle  $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ .

On rappelle que  $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .

$t \text{ (min)}$	40	80	120	160	200	240	280	320	$\infty$
$P(t) \text{ (mmHg)}$	338	373	404	430	453	472	489	504	594

1) Faire un tableau de matière et exprimer la concentration des différentes espèces gazeuses ainsi que la concentration totale des espèces gazeuses à un instant  $t$  ainsi qu'à  $t = \infty$  en fonction de l'avancement volumique  $x$ .

2) Déterminer la pression initiale  $P_0$ . Quelle est la relation entre  $C$ ,  $C_0$ ,  $P$  et  $P_0$  ?

3) On suppose que la réaction est d'ordre 1. Quelle est l'expression de la concentration du chlorure de sulfuryle en fonction du temps ? Montrer que l'on peut mettre la relation entre  $P$ ,  $P_0$  et  $t$  sous la forme :

$$\ln\left(2 - \frac{P}{P_0}\right) = a + b.t$$

4) Vérifier expérimentalement avec une régression linéaire que la réaction est bien d'ordre 1. Quelle est la valeur de sa constante de vitesse  $k$  ?

### Solution

1) L'équation bilan est  $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

**Rq :** On devrait faire un tableau de matière en quantité de matière (moles). En divisant par le volume total, on fait apparaître les concentrations. Puisqu'on travaille à volume constant, on se contente d'un tableau de matière avec les concentrations :

	$\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$	$\rightarrow$	$\text{SO}_2(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$	Concentration totale de moles gazeuses
Concentrations à $t_i$	$C_0$		0		0	$C_0$
Concentrations à $t$	$C_0 - x = C$		$x$		$x$	$C_0 + x$
Concentrations à $t \rightarrow \infty$	0		$C_0$		$C_0$	$2C_0$

**Retenir :** Lorsque certains de constituants du système réactionnels sont à l'état gazeux, penser à ajouter une colonne

- « concentration totale en moles gazeuses » dans le tableau de matière en terme de concentrations
- ou bien « quantité de matière totale gazeuse » dans le tableau de matière en termes de quantité de matière (moles).

2) • D'après le tableau de matière, la concentration totale de moles gazeuses est multipliée par 2 quand on passe de  $t = 0$  à  $t \rightarrow \infty$  :

$$\frac{n_{(\text{g})}(\infty)}{V} = C_{(\text{g})}(\infty) = 2.C_0 = 2.C_{(\text{g})}(0) = 2 \cdot \frac{n_{(\text{g})}(0)}{V}$$

Puisque la pression est proportionnelle à la quantité de matière ou à la concentration en moles gazeuses ( $PV = n_{(g)}RT \Leftrightarrow P = C_{(g)}RT$ ), la pression initiale est donc :  $P_0 = \frac{P_\infty}{2}$  (\*)

• Il suffit d'écrire l'équation d'état des gaz parfaits à  $t = 0$  et à un instant  $t$  quelconque en faisant attention qu'il faut calculer la concentration totale de moles gazeuses :

$$\left. \begin{array}{l} P_0V = n_{(g)}(0).RT \\ PV = n_{(g)}(t).RT \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{en divisant} \\ \text{par le volume :} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} P_0 = C_{(g)}(0).RT = C_0RT \\ P = C_{(g)}(t).RT = (C_0 + x)RT \end{array} \right. \Rightarrow \frac{P}{P_0} = \frac{C_0 + x}{C_0} \quad (1)$$

• Il reste à exprimer  $x$  en fonction de  $C$ , la concentration du chlorure de sulfuryle  $SO_2Cl_{2(g)}$ . Comme le tableau de matière donne :  $C = C_0 - x$ , on en déduit  $x = C_0 - C$  (2)

• On obtient donc :

$$\begin{array}{l} (1) \\ (2) \end{array} \rightarrow \frac{P}{P_0} = \frac{2C_0 - C}{C_0} \Leftrightarrow \frac{P}{P_0} = 2 - \frac{C}{C_0} \Leftrightarrow \frac{C}{C_0} = 2 - \frac{P}{P_0} \quad (3)$$

3) On suppose que la réaction est d'ordre 1. Dès lors, la vitesse de la réaction s'écrit :

$$v = -\frac{dC}{dt} = k.C$$

On sépare les variables :  $\frac{dC}{C} = -k.dt$

L'intégration, entre l'instant initial et l'instant  $t$ , donne :

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = \int_0^t -k.dt \Rightarrow \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k.t$$

On a donc, d'après (3) :  $\ln\left(2 - \frac{P}{P_0}\right) = -k.t$

— ce qui est bien de la forme  $\ln\left(2 - \frac{P}{P_0}\right) = a + b.t$  avec  $a = 0$  et  $b = -k$

4) **Représentation graphique** de  $\ln\left(2 - \frac{P}{P_0}\right)$  en fonction du temps  $t$  en se souvenant que  $P_0 = \frac{P_\infty}{2}$  (cf. (\*)) :

$t$ (min)	40	80	120	160	200	240	280	320	$\infty$
$P(t)$ (mmHg)	338	373	404	430	453	472	489	504	594
$\ln\left(\frac{P(t)}{P_0}\right)$	338	373	404	430	453	472	489	504	594

Par régression linéaire, avec Excel (ou Regressi ou une calculatrice bien utilisée), on obtient le coefficient de corrélation vaut :  $R = r^2 = 0,99997$

**La cinétique d'ordre 1 est bien vérifiée.**

On a :  $\begin{cases} a = 1,51.10^{-3} \\ b = -3,73.10^{-3} \end{cases}$

Le coefficient directeur de la droite  $a = -k$  donne la constante de vitesse :

$$k = 3,73.10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

