

Problème I-3 :***Etude cinétique de la chloration du benzène ; cinétique formelle******Enoncé******Avertissement :***

Dans tout le problème, les teneurs des gaz réagissant, supposés parfaits, sont exprimées en volume par million (vpm). Un gaz dont la teneur est de 1 vpm dans un mélange a donc une pression partielle de $10^{-6} \times P_{\text{totale}}$. Les différentes questions étant liées logiquement, il est vivement recommandé de les traiter dans l'ordre de l'énoncé. Toutefois les questions 4 et 5 peuvent être considérées comme indépendantes des précédentes et traitées séparément.

I- Le benzène, à l'état de vapeur, dilué dans un gaz inerte réagit avec le chlore. On admettra d'abord que le seul produit de la réaction est le monochlorobenzène. Cette réaction *n'est pas réversible*. On se propose d'en étudier la cinétique.

I-1 Structure de Lewis.

a- Donner la structure de Lewis du benzène et du chlorobenzène.

b- Indiquer pour chacun de ces composés les différentes formes mésomères les plus probables.

I-2 Formuler la réaction.

On désignera par x , y , z les teneurs respectives du mélange gazeux en benzène, chlore et monochlorobenzène et par k la constante de vitesse de la réaction. Cette dernière sera exprimée en $\text{vpm} \cdot (\text{unité de temps})^{-1}$.

a- En supposant la réaction d'ordre 1 par rapport au benzène et au chlore, exprimer sa vitesse v en fonction de x et y .

b- On enferme dans une enceinte de volume constant un gaz inerte contenant $x_0 = 5$ vpm de benzène et $y_0 = 100$ vpm de chlore. Cette dernière teneur est suffisante pour pouvoir être considérée comme constante au cours de la réaction. Le dosage du benzène en fonction du temps donne les résultats suivants :

Temps en min	0	10	20	50	100	200	300
Teneur en benzène/(vpm)	5	4,45	4	2,8	1,6	0,5	0,15

- i-* Montrer que ces résultats correspondent bien à une cinétique d'ordre 1 par rapport au benzène.
- ii-* En déduire la constante de vitesse k introduite plus haut, en précisant la dimension de cette constante.

I-3 On enferme maintenant dans l'enceinte précédente un mélange contenant 5 vpm de benzène et 5 vpm de chlore.

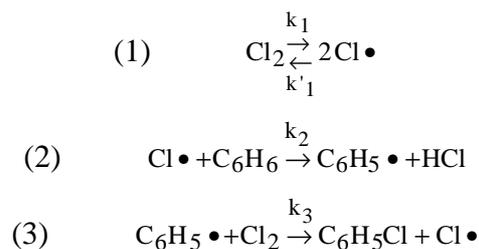
- a-* Quelle est alors la relation à tout instant entre x et y ?
- b-* Etablir la loi de variation en fonction du temps de la teneur x en benzène.
- c-* Calculer la valeur numérique de ces teneurs pour les mêmes temps qu'au 1.

I-4 En fait les résultats expérimentaux ne confirment pas les valeurs calculées en 2, comme le montre le tableau suivant :

Temps en min	0	10	20	50	100	200	300
x expérimental	5	4,9	4,75	4,4	3,9	3,15	2,6

Montrer qualitativement que ces divergences s'expliquent si l'ordre de la réaction par rapport au chlore est différent de 1.

I-5 Pour interpréter ce résultat, on admet que la réaction de chloration du benzène ne s'effectue pas en une seule étape mais constitue en fait une réaction en chaîne avec formation primaire du radical Cl^\bullet . Le schéma en est le suivant (seule l'étape (1) est réversible) :



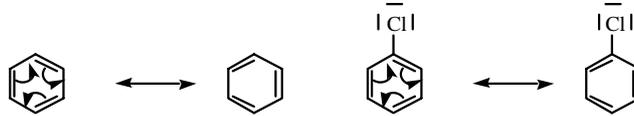
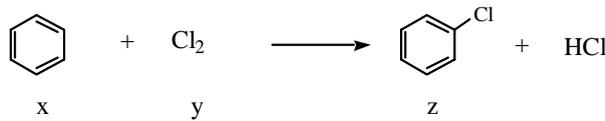
On désigne par k_1 , k'_1 , k_2 et k_3 leurs constantes de vitesse respectives, par x , y , z les teneurs (en vpm) en benzène, chlore et monochlorobenzène, par $[Cl^\circ]$ et $[C_6H_5^\circ]$ les teneurs en radicaux Cl° et $C_6H_5^\circ$.

- a-** Comment appelle-t-on ces différentes étapes ?
- b-** Exprimer la vitesse de chloration du benzène.
- c-** En écrivant que le régime stationnaire est atteint (c'est à dire que la teneur en radicaux intermédiaires est constante), établir l'expression de cette vitesse en fonction de x et y .
- d-** On constate que cette expression correspond bien à un ordre par rapport au chlore différent de 1. Que vaut la constante globale k en fonction des constantes de vitesse des étapes élémentaires ? Calculer sa valeur à partir des résultats expérimentaux du 1.
- e-** Etablir alors la loi de variation $x(t)$ dans les conditions du 2, et vérifier que l'on retrouve bien les résultats expérimentaux du 3.

II Sous l'influence d'un rayonnement ultra-violet, la réaction de chloration du benzène dans les conditions précédentes conduit non seulement au monochlorobenzène mais aussi au dichlorobenzène dont on ne distinguera pas les isomères.

II-6 On admette que ce dernier se forme, à partir du monochlorobenzène par un mécanisme radicalaire en chaîne du même type que celui décrit au 4. Soit k' la constante de vitesse globale de cette réaction.

- a-** Ecrire les différentes étapes.
- b-** En appelant comme précédemment $x(t)$ et $y(t)$ les teneurs en benzène et chlore, $z(t)$ et $z'(t)$ les teneurs en mono- et dichlorobenzène et en supposant que la teneur initiale y_0 est beaucoup plus grande que x_0 , écrire le système différentiel donnant la variation de x , z et z' en fonction du temps.
- c-** Intégrer ce système et donner l'allure des courbes $x(t)$, $z(t)$ et $z'(t)$ en précisant notamment les tangentes à l'origine.
- d-** Pour $y_0 = 100$ vpm, on constate que le maximum de $z(t)$ est atteint au bout de 30 min. En déduire une valeur approchée de la constante de vitesse k' de formation du dichlorobenzène à partir du monochlorobenzène.

Correction :
I-1 Formes mésomères du benzène :

I-2a Equation-bilan


La vitesse de la réaction s'exprime en fonction de x et y :

$$v = kxy ;$$

Remarque : L'unité utilisée (vpm) est proportionnelle à la concentration.

I-2b Il y a dégénérescence de l'ordre :

$$v = -\frac{dx}{dt} = ky_0x$$

$$\text{d'où } \ln x = f(t)$$

 On obtient une droite de pente : $p = 1,16 \cdot 10^{-2}$

$$k = 1,16;10^{-4} \text{ min}^{-1}(\text{vpm})^{-1} = 2,10^{-6} \text{ vpm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

I-3a $\forall t, x = y$ donc $-\frac{dx}{dt} = kx^2$ soit $\frac{1}{x} - \frac{1}{x_0} = kt$

I-3b Tableau de mesure

Temps en min	0	10	20	50	100	200	300
x	5	4,97	4,94	4,86	4,73	4,48	4,26

I-4 **2b** montre que l'ordre partiel par rapport au benzène est de 1. L'ordre partiel par rapport au chlore doit donc être différent de 1 d'après **3b** et **4**.

Soit a l'ordre partiel par rapport au chlore :

$$-\frac{dx}{dt} = kx^{1+\alpha} = \frac{p}{100^\alpha} x^{1+\alpha} = px \left(\frac{x}{100}\right)^\alpha$$

$$\text{car } p = ky_0^\alpha \text{ et } y_0 = 100 \text{ vpm}$$

On constate que la vitesse est plus grande, or $x/100 < 1$, donc il faut nécessairement $\alpha < 1$.

- I-5a** (1) initiation
 (2) et (3) propagation
 (1') rupture ou terminaison.

I-5b $\frac{dz}{dt} = v_3 = k_3[C_6H_5 \bullet][Cl_2]$

I-5c On applique l'AEQS aux intermédiaires de réaction :

$$\frac{d[Cl \bullet]}{dt} = 2v_1 - 2v'_1 - v_2 + v_3 \approx 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[C_6H_5 \bullet]}{dt} = v_2 - v_3 \approx 0 \quad (2)$$

$$\text{de (1) + (2) : } \Rightarrow 2v_1 \approx 2v'_1 \text{ soit } k_1[Cl_2] = k'_1[Cl \bullet]^2$$

$$\text{et donc } [C_6H_5 \bullet] = \frac{k_2[C_6H_6]}{k_3[Cl_2]}[Cl \bullet] = \frac{k_2}{k_3} \sqrt{\frac{k_1}{k'_1}} [Cl_2]^{-1/2} [C_6H_6]$$

$$\text{doù } \frac{dz}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} [Cl_2]^{-1/2} [C_6H_6]$$

I-5d $k = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k'_1}}$ et $k = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} (\text{vpm})^{-1}$ car $k = \frac{\text{pente}}{y_0^{1/2}}$

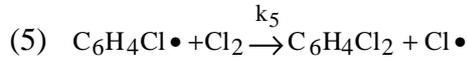
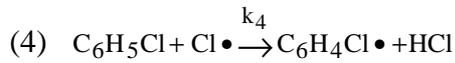
I-5e $-\frac{dx}{dt} = kx^{3/2} \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{x}} - \frac{1}{\sqrt{x_0}} = \frac{k}{2} t$ d'où $x = \left(\frac{kt}{2} + \frac{1}{\sqrt{x_0}}\right)^{-2}$

Temps en min	0	10	20	50	100	200	300
x calculé	5	4,87	4,75	4,39	3,89	3,15	2,59

On retrouve bien les résultats expérimentaux.

Problème I-3

II-6a (1), (1'), (2) et (3) semblables



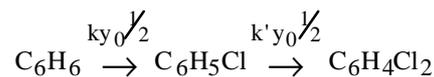
II-6b L'AEQS appliquée à tous les radicaux conduit aux mêmes expressions :

$$\frac{dx}{dt} = -ky_0^{1/2}x$$

$$\frac{dz}{dt} = ky_0^{1/2}x - k'y_0^{1/2}z$$

$$\frac{dz'}{dt} = k'\sqrt{yz}$$

II-6c Le problème est formellement identique à celui de 2 réactions successives :



d'où

$$x = x_0 \exp(-ky_0^{1/2}t)$$

$$z = \frac{x_0 k}{k' - k} \left(\exp(-ky_0^{1/2}t) - \exp(-k'y_0^{1/2}t) \right) \quad \text{voir cour}$$

$$z' = x_0 - x - z$$

tangente à l'origine :

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_0 = - \left(\frac{dz}{dt} \right)_0 = -ky_0^{1/2} x_0$$

$$\text{et} \quad \left(\frac{dz'}{dt} \right)_0 = 0$$

II-6d On trouve que : $t_{\max} = \frac{\ln(k'/k)}{(k' - k)y_0^{1/2}}$

D'où $k' = 6k = 7,3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} (\text{vpm})^{-1/2} = 12 \cdot 10^{-5} \text{ vpm}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$ (valeur approchée).