

### *Etude cinétique de la monochloration de l'éthane*

La monochloration de l'éthane est une réaction totale :

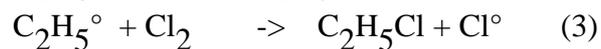
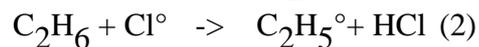


Cette réaction a été étudiée à température et volume constants, pour lesquels tous les constituants sont gazeux.

- 1- Exprimer la vitesse de la réaction par rapport aux réactifs et aux produits.
- 2- On a montré expérimentalement que cette réaction admet un ordre " a " par rapport au dichlore et " b " par rapport à l'éthane.

*a-* Ecrire la loi de vitesse de la réaction ( k est la constante de vitesse ).

Soit le mécanisme proposé :  $\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}^\circ$  (1)



Les constantes de vitesse de chacune de ces étapes sont :  $k_1, k_2, k_3, k_4$ .

*b-* Rappeler le principe de Bodenstein. A quelles espèces peut-il être appliqué ?

*c-* Etablir la loi de vitesse de la réaction selon ce mécanisme.

*d-* Donner les expressions de a , b et k.

- 3- A la température à laquelle on travaille :  $k_1/k_4 = 5,3 \times 10^{-23} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $k_2 = 4,2 \times 10^{10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

Calculer k en précisant son unité.

**Correction :**

La monochloration de l'éthane est une réaction totale :



Cette réaction a été étudiée à température et volume constants, pour lesquels tous les constituants sont gazeux.

1- La vitesse de la réaction s'exprime par rapport aux concentrations des réactifs et aux produits :

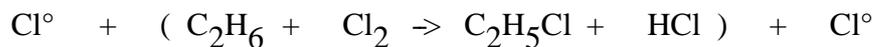
$$v = -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = -\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = +\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}]}{dt} = +\frac{d[\text{HCl}]}{dt}$$

2a- La loi de vitesse de la réaction s'écrit (k étant constante de vitesse qui suit la loi d'Arrhénius).

$$v = k \cdot [\text{C}_2\text{H}_6]^b \cdot [\text{Cl}_2]^a$$

Il s'agit d'un mécanisme radicalaire en chaîne avec :

- (1) est une étape d'initiation ;
- (2) et (3) sont des étapes de propagation, dont le bilan permet de retrouver l'équation-bilan, avec régénération du centre actif, l'atome de chlore,  $\text{Cl}^\circ$  :



- (4) est une étape de terminaison, consommation du centre actif, l'atome de chlore dans une étape autre qu'une étape de propagation

b- Le principe de Bodenstein s'applique aux intermédiaires de réaction, espèces formés au cours d'étape lentes, et consommées au cours d'étapes rapides. Leur durée de vie est très courte, leur variation de concentration donc quasi-nulle pour un temps supérieur au temps d'induction proche de 0, et leur concentration très faibles devant celles des réactifs ou produits.

On peut appliquer le principe de Bodenstein aux atomes de chlore  $\text{Cl}^\circ$  et aux radicaux éthyles,  $\text{C}_2\text{H}_5^\circ$  :

$$\frac{d[\text{Cl}^\circ]}{dt} = 2 \cdot v_1 - v_2 + v_3 - 2 \cdot v_4 \approx 0$$

et

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5^\circ]}{dt} = v_2 - v_3 \approx 0$$

On en déduit :

$$v_2 \approx v_3 \quad (1) \quad \text{et} \quad v_1 \approx v_4 \quad (2)$$

## Exercice

Les étapes de propagation ont des vitesses comparables, les étapes de terminaison et d'initiation aussi.

c- La loi de vitesse de la réaction se déduit alors de l'application de ces relations :

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = -v_2 \approx -v_3 ; \quad \frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = -v_1 - v_3 + v_4 \approx -v_3 \approx -v_2$$

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = v_2 \approx v_3 ; \quad \frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}]}{dt} = v_3 \approx v_2$$

On en déduit donc :

$$v = v_2 \approx v_3$$

En appliquant la loi de Van't Hoff (l'ordre d'un processus élémentaire est égal à la molécularité) :

$$v = k_2 \cdot [\text{C}_2\text{H}_6] \cdot [\text{Cl}^\circ]$$

et de la relation (2) :  $[\text{Cl}^\circ] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{Cl}_2]^{1/2}$

d'où  $v = k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \cdot [\text{Cl}_2]^{1/2} \cdot [\text{C}_2\text{H}_6]$

d- L'ordre global de la réaction vaut 3/2, l'ordre partiel par rapport au dichlore et à l'éthane,

respectivement, 1/2 et 1, avec la constante de vitesse,  $k = k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}$

3- *Application numérique* :

$$k = 3,1 \times 10^{-1} (\text{mol.L}^{-1})^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$