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} x P_{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 vpm.(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 :

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 6 pages.

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°. Le schéma en est le suivant (seule l'étape (1) est réversible) :

$$(1) \qquad Cl_2 \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2Cl\bullet$$

$$(2) \qquad Cl\bullet + C_6H_6 \xrightarrow{k_2} C_6H_5\bullet + HCl$$

$$(3) \qquad C_6H_5\bullet + Cl_2 \xrightarrow{k_3} C_6H_5Cl + Cl\bullet$$

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 6 pages.