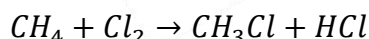
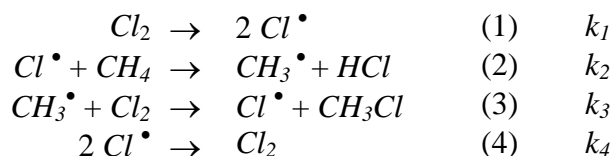


Dans ce problème, nous étudions la réaction de chloration du méthane d'équation :



Mécanisme

Cette réaction est effectuée en phase vapeur à haute température. Le mécanisme suivant est couramment admis :



Tous les composés sont à l'état gazeux, les intermédiaires réactionnels sont en permanence en quantités non détectables

- 1) Pour les étapes (1) et (2), représenter les schémas de Lewis des différents réactants et produits et décrire chaque acte à l'aide du formalisme des flèches.
- 2) Proposer une unité pour les constantes de vitesse de ces deux actes élémentaires.
- 3) La réaction de chloration n'est pas observée si l'on est à la fois à température ambiante et dans l'obscurité. Expliquer.
- 4) En présence de dioxygène, la vitesse de la réaction diminue de manière significative. Quel terme peut qualifier le rôle du dioxygène ?
- 5) Dans le milieu réactionnel, un grand nombre de collisions ne sont pas efficaces. Expliquer la signification d'une telle affirmation. Peut-on expérimentalement augmenter la proportion de collisions efficaces ?
- 6) Le mécanisme proposé est-il un mécanisme par stade (en séquence ouverte) ou en chaîne (en séquence fermée) ? Justifier la réponse et si le mécanisme est en chaîne, identifier et nommer les actes caractéristiques d'un mécanisme en chaîne.

- 7) Rappeler la nature et les conditions d'application des deux approximations utilisées classiquement et très connues sous leur sigle « AECD » et « AEQS ».
- 8) Etablir l'expression de la vitesse de la réaction, égale à la vitesse de formation du chlorométhane CH_3Cl , en fonction des concentrations des réactants et/ou produits.
- 9) Expérimentalement, on observe également la formation d'une petite quantité d'éthane CH_3CH_3 . Comment justifier ce résultat expérimental ? Expliquer pourquoi il ne se forme qu'en très faible quantité.
- 10) Quelles autres molécules organiques « parasites » risquent fort d'être obtenues également ? Expliquer.

Etude expérimentale

Cette réaction est à présent étudiée expérimentalement. On souhaite établir l'expression de la vitesse expérimentale de la réaction pour confirmer la validité du mécanisme proposé. Toutes les expériences de cette partie sont effectuées à température et volume constants. Les gaz sont tous considérés comme parfaits.

La première hypothèse est bien évidemment de supposer que la réaction admet un ordre par rapport à chacun des réactants.

- 11) Dans cette hypothèse, écrire l'expression de la vitesse de réaction en fonction des concentrations en gaz.
- 12) Donner la relation entre la concentration d'un gaz dans un réacteur et sa pression partielle.

On mesure dans un premier temps la vitesse initiale v_0 de la réaction dans différents cas. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant et ont été obtenus avec une pression initiale en méthane toujours égale à :

$$p(CH_4)_0 = 1,0 \text{ bar}$$

$p(Cl_2)_0$ (bar)	0,015	0,030	0,060	0,090
$v_0 \times 10^6$ (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	40,4	57,1	80,8	99,0

- 13) Déduire de ces résultats l'ordre partiel de la réaction par rapport au dichlore. Exposer clairement la méthode choisie.

A présent les deux réactifs sont placés seuls dans une enceinte fermée de température et de volume constants et leur pression partielle initiale sont égales à :

$$p(CH_4)_0 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ bar et } p(Cl_2)_0 = 4,0 \text{ bar}$$

- 14) Combien vaut la pression initiale dans le réacteur ?
- 15) Comment, vu les conditions opératoires choisies, peut-on simplifier l'expression de la vitesse de la réaction ?
- 16) Etablir alors l'expression théorique de la pression partielle en méthane, $p(CH_4) = f(t)$ selon que l'on suppose un ordre partiel 0, un ordre partiel 1 ou un ordre partiel 2 par rapport au méthane.

- 17) On mesure expérimentalement $p(\text{CH}_4) = f(t)$ grâce à un capteur spécifique. Expliquer comment on pourrait vérifier que l'ordre partiel par rapport au méthane est égal 1 à partir des valeurs expérimentales.
- 18) Donner l'expression théorique du temps de demi-réaction dans ce cas.

Chloration du propane

Le propane est la molécule de formule semi-développée : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$.

- 19) Lors la chloration du propane, plusieurs produits peuvent être obtenus (notés **A**, **B**...). Les représenter. Quelle est la relation entre ces différents produits ?
- 20) Quel acte du mécanisme détermine la sélectivité de la réaction ?
- 21) D'un point de vue strictement statistique, quel pourcentage de chaque produit devrait-on obtenir ?
- 22) En réalité on obtient 43 % du produit dans lequel l'atome de chlore s'est fixé sur un atome de carbone en bout de chaîne. Comparer ce résultat expérimental à l'analyse statistique et proposer une explication.

Problème 2

Détermination de l'ordre d'une réaction par spectrophotométrie visible

Nous allons dans cette partie utiliser la spectroscopie visible pour étudier la cinétique d'une réaction impliquant des espèces colorées. L'absorbance d'une solution à une longueur d'onde λ est définie par :

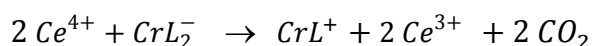
$$A_\lambda = \log\left(\frac{I'}{I}\right)$$

Dans une solution pas trop concentrée, l'absorbance peut être exprimée à l'aide de la loi de Beer-Lambert dont l'expression est (dans le cas où une seule espèce absorbe à la longueur d'onde λ) :

$$A_\lambda = \varepsilon \cdot \ell \cdot C$$

- 1) Rappeler dans la définition de l'absorbance la nature des grandeurs I et I' et dans la loi de Beer-Lambert la nature et l'unité usuelle des trois grandeurs ε , ℓ et C .

La réaction étudiée a pour équation :



Sous l'action des ions cériques Ce^{4+} , un des ligands oxalate du complexe dioxalatochrome (III), noté CrL_2^- (L est l'ion oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) est oxydé en dioxyde de carbone.

- 2) Donner les schémas de Lewis de CO_2 et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (les deux atomes de carbone sont liés) et comparer le plus complètement possibles les longueurs des différentes liaisons CO dans ces deux composés.

Les conditions initiales choisies sont les suivantes :

$$[CrL_2^-]_0 = C = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [Ce^{4+}]_0 = 2C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

La cinétique de cette réaction est donc étudiée par spectrophotométrie UV-Visible à 293 K : on mesure l'absorbance A du mélange à une longueur d'onde donnée (500 nm) en fonction du temps t . A cette longueur d'onde, trois espèces impliquées dans la réaction absorbent : Ce^{4+} , CrL_2^- et CrL^+ .

On note ε_1 , ε_2 et ε_3 les coefficients d'extinction molaire respectifs de Ce^{4+} , CrL_2^- et CrL^+ à la longueur d'onde utilisée (500 nm).

- 3) Ecrire un tableau d'avancement dans lequel vous préciserez les concentrations des différentes espèces à $t = 0$, t quelconque et à la fin de la réaction supposée totale.
- 4) En déduire les expressions de A (absorbance à t quelconque), A_0 (absorbance à $t = 0$), A_∞ (absorbance à la fin de la réaction).
- 5) En supposant la vitesse du premier ordre par rapport à chaque réactant et en notant k la constante de vitesse, retrouver la relation ci-dessous (exposer **très clairement** les calculs). *Cette relation pourra être admise pour la suite de la résolution de l'exercice.*

$$\frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A} - 1 = 2ktC$$

Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau ci-dessous :

t (min)	0	2,5	5	10	15	20	∞
A	0,632	0,600	0,573	0,525	0,480	0,446	0,110

- 6) Montrer que les résultats obtenus s'accordent avec l'hypothèse formulée sur l'ordre de la réaction. Exposer clairement la méthode choisie.
 - 7) En déduire la valeur numérique de la constante de vitesse k . Préciser la méthode choisie.
 - 8) Vu les ordres partiels déterminés, la réaction étudiée peut-elle être un acte élémentaire ?
 - 9) Ce résultat est-il surprenant ? Argumenter.
- 10) Cette réaction est étudiée à différentes températures. Dans le tableau ci-dessous sont consignées les valeurs des constantes de vitesse obtenues. En déduire l'énergie d'activation de la réaction et le facteur pré-exponentiel. Exposer clairement la méthode choisie.

$T(K)$	303	313	323
k ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	6,05	6,85	7,68
