

## ETUDE DES RÉACTIONS D'HALOGÉNATION DES ALCANES

Données : Constante de Planck .....  $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$   
 Nombre d'Avogadro .....  $\mathcal{N} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$   
 Vitesse de la lumière dans le vide .....  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$   
 Constante des gaz parfaits .....  $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
 Energies de liaison, en  $\text{kJ mol}^{-1}$ , à 298 K:

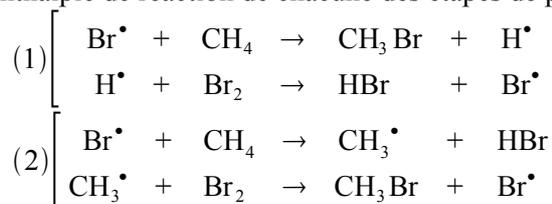
$\text{H}_3-\text{CH}$	$\text{Br}-\text{Br}$	$\text{H}_3-\text{CBr}$	$\text{H}-\text{Br}$
-438	-193	-293	-366

### 1) Mécanisme de la monobromation du méthane.

a. On réalise la synthèse du monobromométhane en présence de lumière bleue ( $\lambda = 470 \text{ nm}$ ).

Quelle est la seule réaction d'initiation que l'on peut raisonnablement envisager?

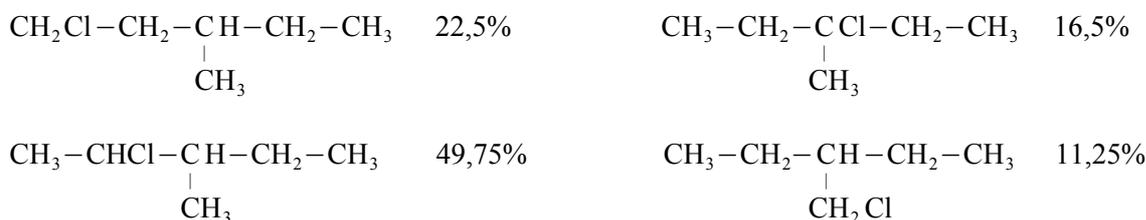
b. Calculer l'enthalpie de réaction de chacune des étapes de propagation suivantes:



Lequel des deux processus vous paraît le plus vraisemblable? Justifiez votre réponse.

### 2) Sélectivité de la chloration.

En faisant réagir du chlore avec du 3-méthylpentane en phase gazeuse, on obtient un mélange de quatre dérivés monochlorés dans les proportions suivantes:



Montrez que la réaction de chloration est sélective.

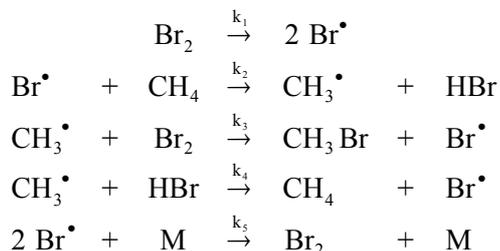
Évaluez les réactivités des liaisons carbone secondaire-hydrogène et carbone tertiaire-hydrogène par rapport à celle d'une liaison carbone primaire-hydrogène.

### 3) Cinétique.

L'étude de la disparition du brome lors de la monobromation du méthane a montré que l'on pouvait écrire:

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = -\frac{k[\text{CH}_4]\sqrt{[\text{Br}_2]}}{1+k'\frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

Montrez que le schéma réactionnel suivant est compatible avec cette loi et exprimez  $k$  et  $k'$  en fonction des constantes de vitesse des réactions élémentaires et de  $[M]$ :



$M$  est une molécule quelconque du mélange réactionnel.

Pourquoi est-il nécessaire de faire intervenir  $M$ ?