

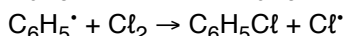
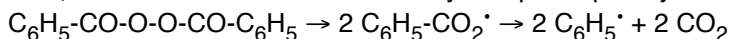
CINÉTIQUE CHIMIQUE - MÉCANISMES - corrigé des exercices

I. Mécanisme radicalaire en chaîne

• La chloration de l'éthane : $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$ est un processus dans lequel les "centres actifs" sont des radicaux (mécanisme radicalaire).

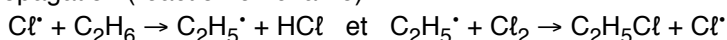
• On distingue trois phases :

♦ l'initiation, formation de radicaux Cl^\bullet "catalysée" par le peroxyde de benzoyle :



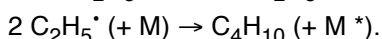
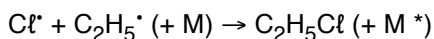
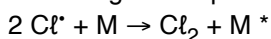
(plus facile que $\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}^\bullet$, contrairement à ce qui se passerait en l'absence du "catalyseur") ;

♦ la propagation (réaction en chaîne) :



d'où un bilan : $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$;

♦ l'arrêt, moins probable (nécessitant un choc avec un troisième corps M pour absorber l'énergie excédentaire si l'énergie se répartit sur une seule liaison) :



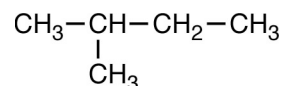
II. Mécanisme radicalaire en chaîne

1.a. • Le méthylbutane est le composé ci-contre ; il comporte :

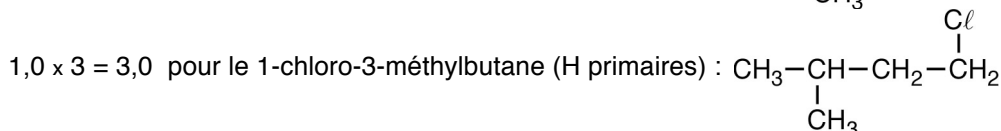
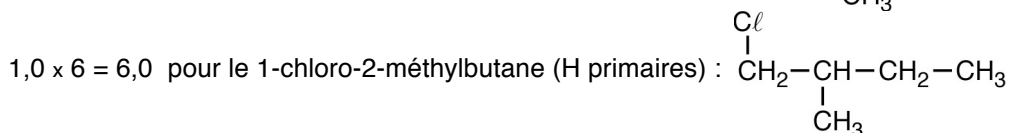
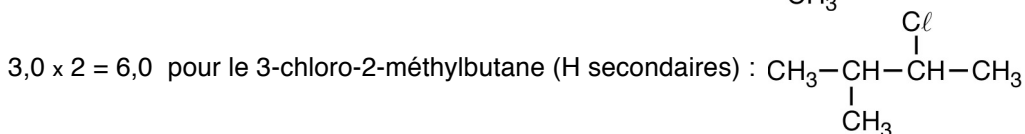
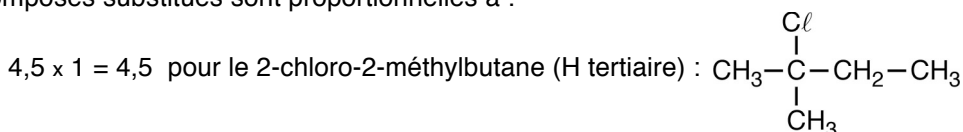
9 H primaires (groupes CH_3) ;

2 H secondaires (groupe CH_2) ;

1 H tertiaire (groupe CH).



• Compte tenu des proportions de substitutions individuelles sur chaque type de H, et si on suppose que seule les vitesses de réaction déterminent les quantités de produits obtenus, alors les proportions des différents composés substitués sont proportionnelles à :



- Exprimées sous forme de pourcentages, ces proportions correspondent à :

$$\frac{4,5}{19,5} = 0,23 = 23 \% \quad \text{pour le 2-chloro-2-méthylbutane ;}$$

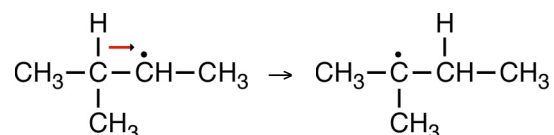
$$\frac{6,0}{19,5} = 0,31 = 31 \% \quad \text{pour le 3-chloro-2-méthylbutane ;}$$

$$\frac{6,0}{19,5} = 0,31 = 31 \% \quad \text{pour le 1-chloro-2-méthylbutane ;}$$

$$\frac{3,0}{19,5} = 0,15 = 15 \% \quad \text{pour le 1-chloro-3-méthylbutane.}$$

1.b. • Ces vitesses de réaction respectives peuvent être expliquées par la stabilité de l'intermédiaire réactionnel ; le mécanisme passe en effet par une étape : $\text{Cl}^\bullet + \text{R-H} \rightarrow \text{HCl} + \text{R}^\bullet$ et l'intermédiaire R^\bullet est d'autant plus stable (donc facile à former) qu'il est plus ramifié : le "manque" d' e^- est "partagé" d'autant mieux par les atomes voisins.

♦ remarque : en fait, le raisonnement complet n'est pas aussi simple ; le H tertiaire n'a pas une probabilité aussi grande d'être "arraché" par Cl^\bullet que cela semble indiqué par les proportions données dans l'énoncé (l'accès à ce H tertiaire est nettement moins pratique que pour les autres H compte tenu de l'encombrement stérique). Mais il se produit (rapidement) des réarrangements "stabilisants" par migration de H ; cela conduit à la formation de plus de radicaux tertiaires que le simple "arrachement" par Cl^\bullet ne le laisserait prévoir ; par exemple :



2. • L'étape d'initialisation correspond à : $\text{Cl}_2 + \gamma \rightarrow 2 \text{Cl}^\bullet$ et le photon (γ) doit apporter l'énergie :

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} \geq E(\text{Cl}-\text{Cl}) ; \text{ c'est-à-dire : } \lambda \leq \frac{hc}{E(\text{Cl}-\text{Cl})} \quad \text{avec } E(\text{Cl}-\text{Cl}) = 2,52 \text{ eV} = 4,03 \cdot 10^{-19} \text{ J par molécule,}$$

soit : $\lambda \leq 493 \text{ nm}$ (violet ou ultraviolet).