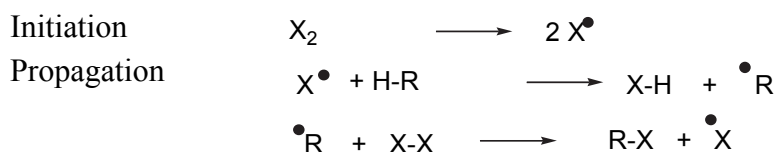
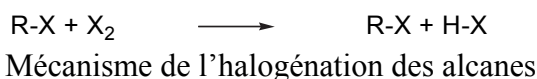


# Notion d'intermédiaire réactionnel

## Application aux réactions d'halogénéation d'alcanes

On s'intéresse dans cet exercice à l'halogénéation radicalaire. On désire comparer la régiosélectivité des réactions de chloration et de bromation des alcanes :



Données thermodynamiques : enthalpie standard de dissociation homolytique d'une liaison simple R-X (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :

	X = H	X = Cl	X = Br
R = Br			223
R = H	435	430	365
R = H <sub>3</sub> C	439	349	292
R = R <sub>prim</sub>	418	337	283
R = R <sub>sec</sub>	402	336	284
R = R <sub>tert</sub>	391	335	276

### 1) Définition

En s'appuyant sur les données thermodynamiques, dessiner le graphe illustrant le profil énergétique de la réaction :



Introduire la notion d'intermédiaire réactionnel et expliquer la distinction entre la notion d'état de transition et la notion d'intermédiaire réactionnel.

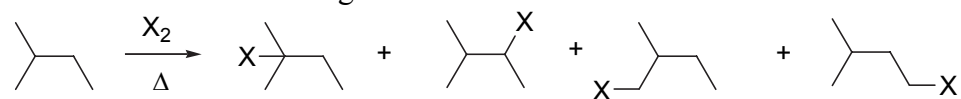
On s'attachera, en particulier, à donner et à justifier la signification de chacun des éléments du graphe après avoir choisi de décrire l'événement à l'échelle microscopique ou macroscopique. Quelle peut être la durée de vie, dans des conditions expérimentales données, d'une espèce chimique pour qu'on puisse la considérer comme un intermédiaire réactionnel ?

### 2) Postulat de Hammond

Les caractéristiques des intermédiaires, qui peuvent être connues par de nombreuses méthodes physico-chimiques, donnent, dans certains, cas une idée sur la nature de l'état de transition. Rappeler à ce sujet le postulat de Hammond et préciser, à l'aide de graphes du type utilisé dans 1), les différents cas d'application de ce postulat et ses limites d'utilisation.

### 3) Application

On désire effectuer l'halogénéation suivante :



A l'aide du postulat de Hammond, et des données thermodynamiques, répondre précisément aux questions suivantes :

- 1) Quelle est l'étape cinétiquement déterminante lors de cette réaction ?
- 2) De la chloration ou de la bromation, quelle est la réaction montrant le plus de régiosélectivité ?
- 3) Quel(s) produit(s) va-t-on obtenir majoritairement ?