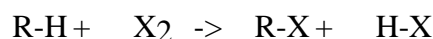


Exercice X-13 :

Halogénéation radicalaire d'un alcane

L'halogénéation des alcanes se fait, sous irradiation lumineuse en phase gazeuse ou dans un solvant apolaire et aprotique en présence d'initiateurs de radicaux, à partir de dihalogène :



Le mécanisme est un processus radicalaire en chaîne avec une des étapes de propagation cinétique déterminante est :



- 1- Proposer un mécanisme complet pour l'halogénéation radicalaire des alcanes. Donner un exemple d'initiateurs de radicaux.
- 2- Déterminer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ de l'étape de propagation cinétiquement déterminante dans le cas d'un alcane primaire (I), secondaire (II) et tertiaire (III) lors de la chloration et la bromation en phase gazeuse.
- 3- Tracer l'allure des diagrammes d'enthalpie standard pour les chlurations et les bromations. En conclure que la bromation est moins rapide, mais plus sélective que la chloration.

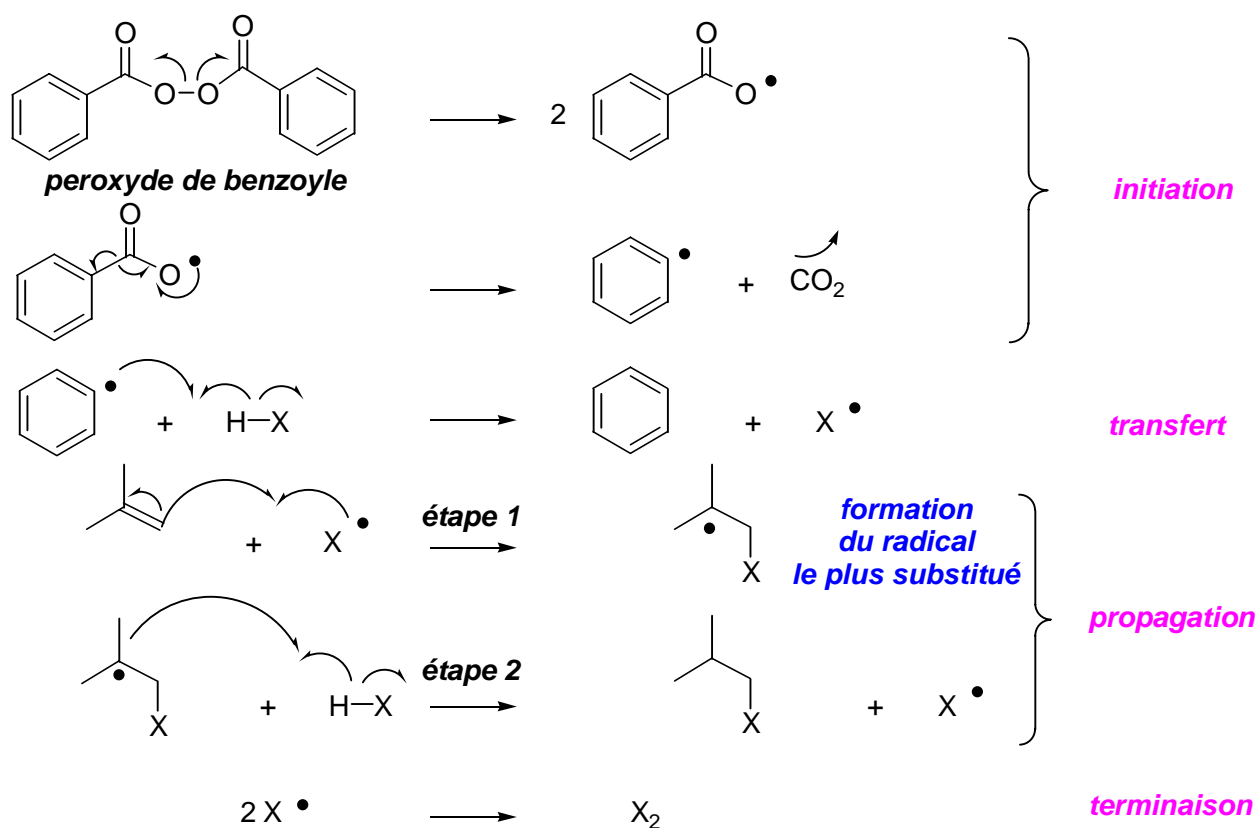
Données :

Energie de liaison en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

C(I)-H : 410 ; C(II)-H : 395 ; C(III)-H : 381 ; H-Cl : 432 ; H-Br : 366.

Correction :

- 1- En présence d'initiateurs de radicaux (peroxyde de benzoyle), dans un solvant apolaire et aprotique (alcane ou alcène lui-même éventuellement) ou en phase gazeuse par activation thermique ou photochimique sous UV, l'addition de HX se fait de manière radicalaire (la rupture hétérolytique de la liaison H-X et la formation des intermédiaires ioniques, carbocation et ion halogénure, ne sont pas favorisées dans ces conditions). L'addition de l'atome d'halogène se fait sur le carbone le moins substitué, *effet Karash*, de telle sorte à former le radical le plus substitué, le plus stable. Le mécanisme est le suivant :


Mécanisme en chaîne radicalaire de la l'hydrobromation d'un alcène

Au contraire dans un solvant polaire et protique, tel que l'acide acétique ou acide éthanóique, CH_3COOH , la rupture hétérolytique de la liaison H-X est favorisée ainsi que la formation des intermédiaires de réaction ioniques, carbocation et ion halogénure, solvatés et donc stabilisés. Il y a formation de l'halogénure d'alkyle le plus substitué selon la règle de *Markovnikov*. Le mécanisme est le suivant, l'étape cinétiquement déterminante étant la formation du carbocation :