

Exercice XII-9 :
Chloration ionique et radicalaire sur un alcène

Traité par du dichlore à température en phase organique dans un solvant polaire et protique tel que l'acide acétique ou acide éthanoïque, le propène donne du 1,2-dichloropropane.

En revanche en phase gazeuse à haute température, les mêmes réactifs conduisent au 3-chloroprop-1-ène.

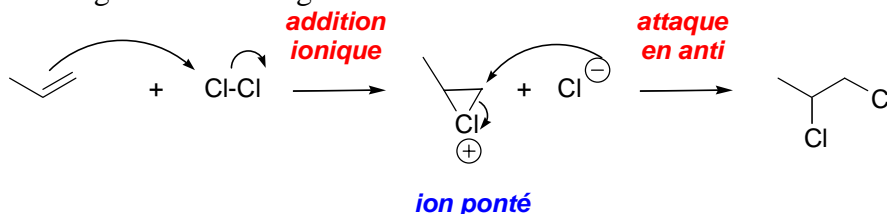
- 1- Est-il possible de former les mêmes intermédiaires de réaction ? Expliquer cette différence de comportement.
- 2- Proposer un mécanisme pour les réactions mises en jeu, sachant que pour la seconde réaction, il s'agit d'un mécanisme radicalaire en chaîne.
- 3- Rappeler le mécanisme de l'addition radicalaire d'halogénure d'hydrogène sur le méthylpropène en phase gazeuse et dans un solvant tel que l'acide acétique.
- 4- Etude thermodynamique.
 - 4a- Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ pour les deux étapes de propagation avec HCl, HBr et HI.
 - 4b- Tracer le diagramme des enthalpies libre standard et justifier que seul le bromure d'hydrogène réagit en phase gazeuse.
 - 4c- Expliquer l'évolution observée pour les énergies de liaison C-X.

Données :

Energie de liaison en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:	C-C :	345 ;	C=C :	615 ;	C-H :	415 ;
	C-Cl :	327 ;	C-Br :	276 ;	C-I :	213 ;
	H-Cl :	432 ;	H-Br :	366 ;	H-I :	298.

Correction :

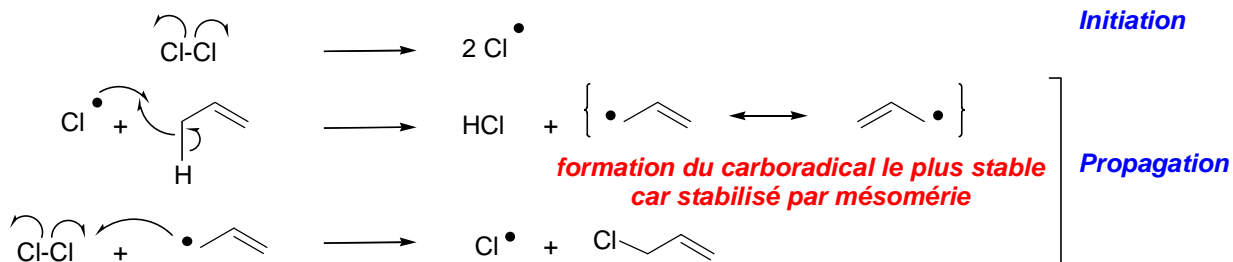
- 1- En phase liquide (solvant polaire et protique) le dichlore s'additionne selon un mécanisme ionique (rupture hétérolytique de la liaison Cl-Cl possible), faisant intervenir un ion ponté chloronium. Il s'agit d'une dihalogénéation :



Dichloration du propène

Au contraire en phase gazeuse, à 600°C, les intermédiaires ioniques ne sont pas formés. Il y a rupture homolytique de la liaison Cl-Cl et formation de radicaux. Il y a alors substitution radicalaire selon un mécanisme en chaîne.

- 2- Le mécanisme est le suivant :



Chloration radicalaire du propène

- 3- 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 :