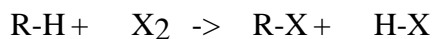


Exercice X-13 :
Halogénéation radicalaire d'un alcane

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.

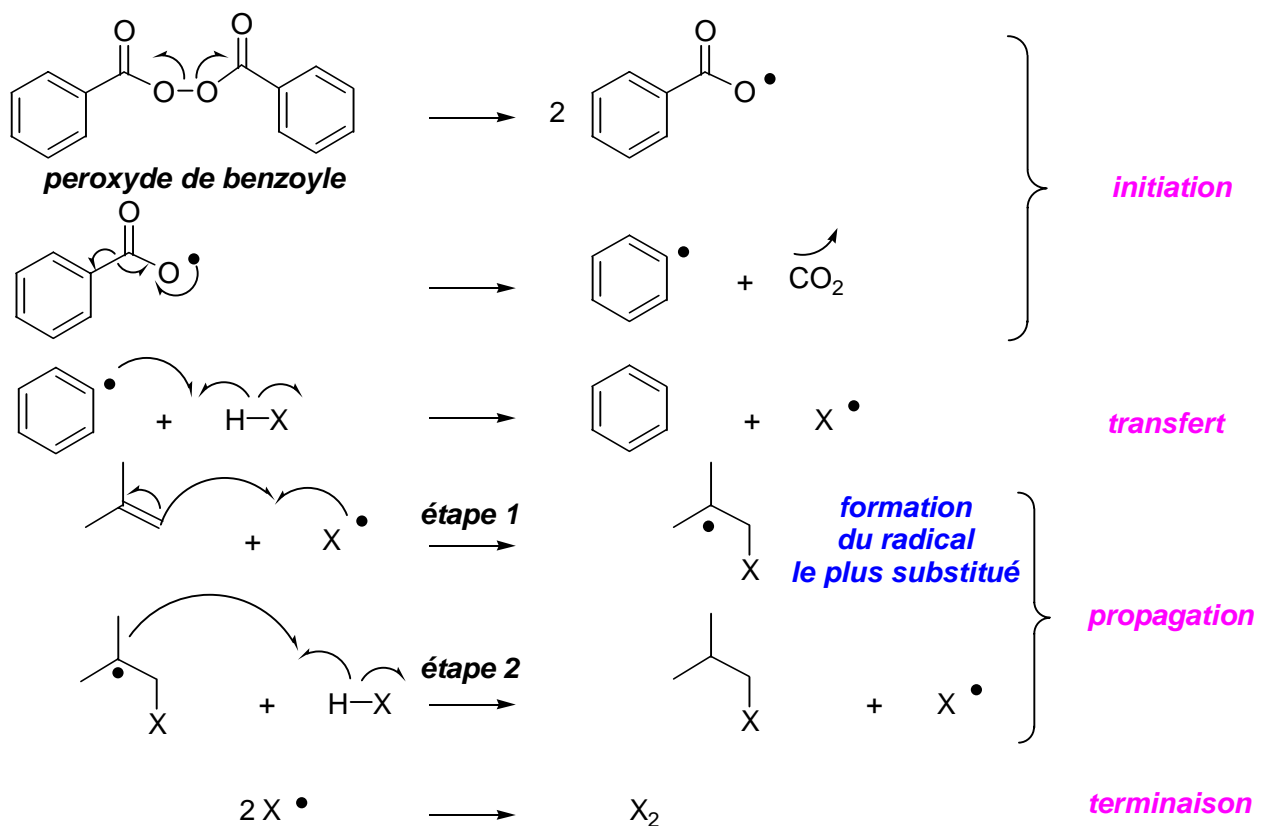
Données :

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

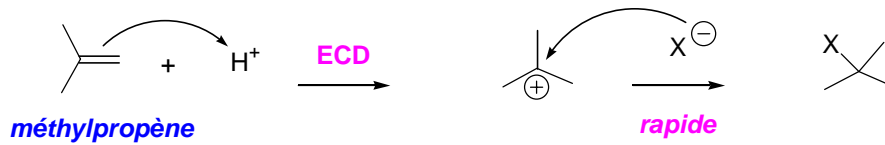
C(I)-H : 410 ; C(II)-H : 395 ; C(III)-H : 381 ; H-Cl : 432 ; H-Br : 366.

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, CH₃COOH, 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 :


Addition ionique de HBr sur le méthylpropène

- 2- A partir des énergies de liaison, on calcule les enthalpies standard de réaction pour les étapes de propagation avec HCl, HBr et HI :

Lors de la première étape de propagation, il y a rupture d'une double liaison C=C et formation d'une liaison C-C et C-X (les énergies de liaison fournies étant positives, il s'agit d'énergie de dissociation ou de rupture de liaison) :

$$\Delta_{\text{propagation1}} \text{H}^\circ(\text{HCl}) = \Delta_{\text{liaison}} \text{H}^\circ(\text{C} = \text{C}) - \Delta_{\text{liaison}} \text{H}^\circ(\text{C} - \text{C}) - \Delta_{\text{liaison}} \text{H}^\circ(\text{C} - \text{Cl})$$

$$\Delta_{\text{propagation1}} \text{H}^\circ(\text{HCl}) = 615 - 345 - 327 = -57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

étape exothermique, donc favorable

$$\Delta_{\text{propagation1}} \text{H}^\circ(\text{HBr}) = \Delta_{\text{liaison}} \text{H}^\circ(\text{C} = \text{C}) - \Delta_{\text{liaison}} \text{H}^\circ(\text{C} - \text{C}) - \Delta_{\text{liaison}} \text{H}^\circ(\text{C} - \text{Br})$$

$$\Delta_{\text{propagation1}} \text{H}^\circ(\text{HBr}) = 615 - 345 - 276 = -6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

étape exothermique, donc favorable

$$\Delta_{\text{propagation1}} \text{H}^\circ(\text{HI}) = \Delta_{\text{liaison}} \text{H}^\circ(\text{C} = \text{C}) - \Delta_{\text{liaison}} \text{H}^\circ(\text{C} - \text{C}) - \Delta_{\text{liaison}} \text{H}^\circ(\text{C} - \text{I})$$

$$\Delta_{\text{propagation1}} \text{H}^\circ(\text{HI}) = 615 - 345 - 327 = 57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

étape endothermique, donc défavorable

Lors de la seconde étape de propagation, il y a rupture de la liaison H-X et formation d'une liaison C-H :

$$\Delta_{\text{propagation2}} \text{H}^\circ(\text{HCl}) = \Delta_{\text{liaison}} \text{H}^\circ(\text{H} - \text{Cl}) - \Delta_{\text{liaison}} \text{H}^\circ(\text{C} - \text{H})$$

$$\Delta_{\text{propagation2}} \text{H}^\circ(\text{HCl}) = 432 - 415 = 17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

étape endothermique, donc défavorable

$$\Delta_{\text{propagation2}} \text{H}^\circ(\text{HBr}) = \Delta_{\text{liaison}} \text{H}^\circ(\text{H} - \text{Br}) - \Delta_{\text{liaison}} \text{H}^\circ(\text{C} - \text{H})$$

$$\Delta_{\text{propagation2}} \text{H}^\circ(\text{HBr}) = 366 - 415 = -49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

étape exothermique, donc favorable

$$\Delta_{\text{propagation2}} H^\circ(\text{HI}) = \Delta_{\text{liaison}} H^\circ(\text{H} - \text{I}) - \Delta_{\text{liaison}} H^\circ(\text{C} - \text{H})$$

$$\Delta_{\text{propagation1}} H^\circ(\text{HI}) = 298 - 415 = -117 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

étape exothermique, donc favorable

Dans le cas de l'addition radicalaire de HBr sur un alcène, les 2 étapes de propagation sont exothermique, donc favorables, ce qui n'est pas me cas pour l'addition de HCl, la 2nde étape étant endothermique alors que pour HI, il s'agit de la 1^{ère}.

- 3- Le diagramme enthalpies libre standard est peu différent de celui de l'enthalpie standard, dans le mesure où le terme entropique peut être négligé :

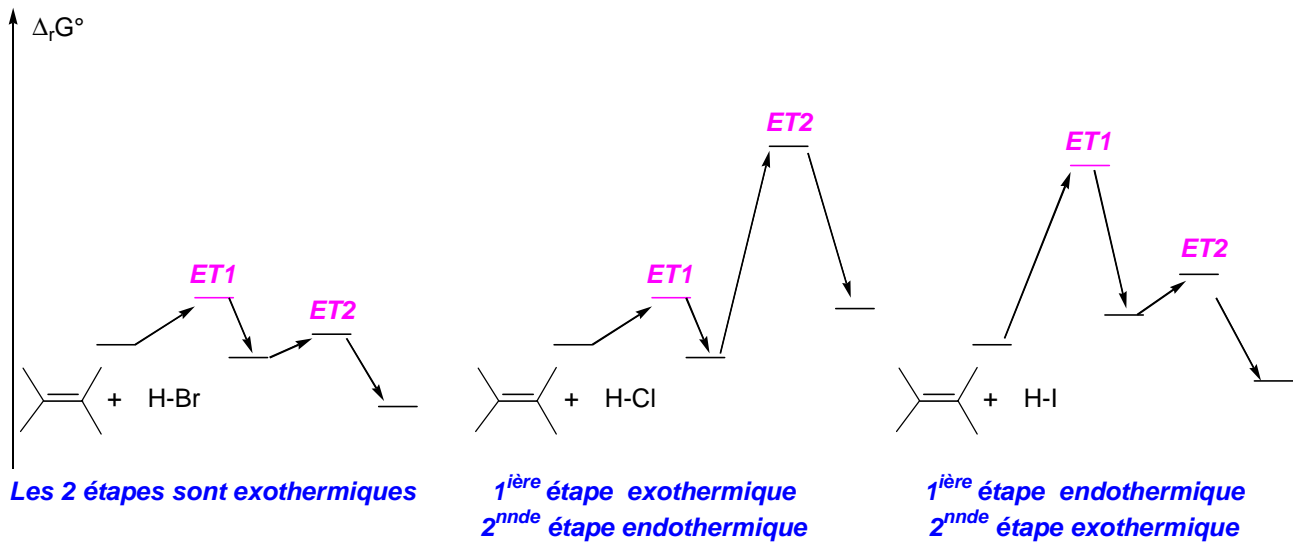


Diagramme d'enthalpie libre de l'addition radicalaire de HX sur un alcène

La différence d'énergie de liaison C-X observée (énergie la plus élevée C-Cl, énergie de liaison la plus faible C-I) est due à la différence de polarisabilité entre les atomes d'halogène. Plus l'atome est volumineux, plus il est polarisable, donc plus la liaison se rompt aisément. La taille d'un atome et son évolution dans la classification périodique s'interprète à partir du rayon de l'orbitale atomique la plus haute occupée, défini au maximum de densité radiale de probabilité de présence :

$$D(r) = r^2 \cdot R_{n,1}(r)^2 \quad \text{densité radiale de probabilité de présence}$$

et $R_{n,1}(r)$ partir radiale de l'orbitale atomique

$$\rho(\text{O.A.}) = a_0 \cdot \frac{n^2}{Z_{\text{eff}}} \quad \text{avec } \rho(\text{O.A.}) \text{ rayon de l'orbitale atomique}$$

n , l nombre quantique principal et secondaire

Z_{eff} charge effectivement perçue par un électron, calculée dans le modèle de Slater