# Exercice X-13 :

## *Halogénation radicalaire d'un alcane*

L'halogénation 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 :

$$R\text{-}H + X_2 \rightarrow R\text{-}X + H\text{-}X$$

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

$$R\text{-}H + X^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H\text{-}X$$

**1-** Proposer un mécanisme complet pour l'halogénation radicalaire des alcanes. Donner un exemple d'initiateurs de radicaux.

**2-** Déterminer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H°$ 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 chlorations et les bromations. En conclure que la bromation est moins rapide, mais plus sélective que la chloration.

***Données :***

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

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

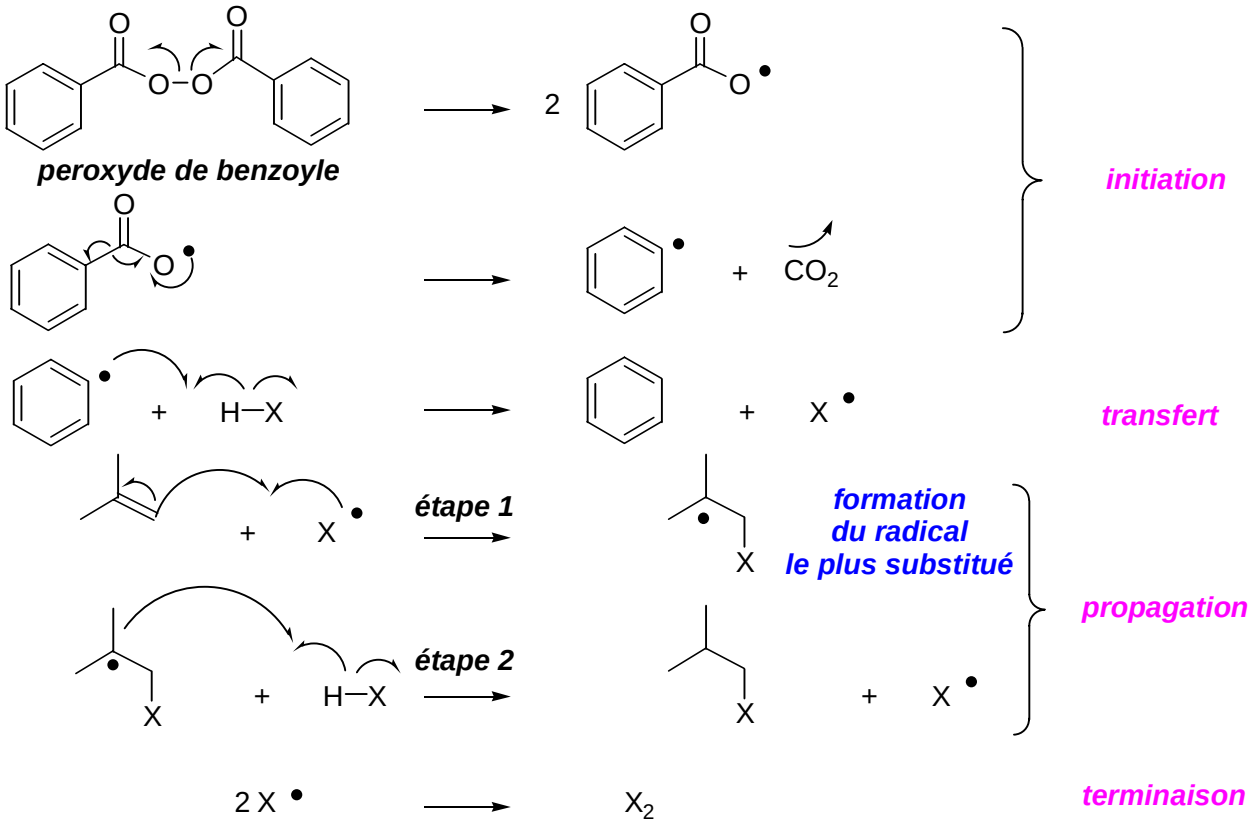

© EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 5 pages.

## *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 halogénur,e 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 éthanoïque, $CH_3COOH$, 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 :

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 5 pages.