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.

4*a*- Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ pour les deux étapes de propagation avec HCl, HBr et HI.

4*b*- Tracer le diagramme des enthalpies libre standard et justifier que seul le bromure d'hydrogène réagit en phase gazeuse.

4*c*- Expliquer l'évolution observée pour les énergies de liaison C-X.

Données :

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

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.

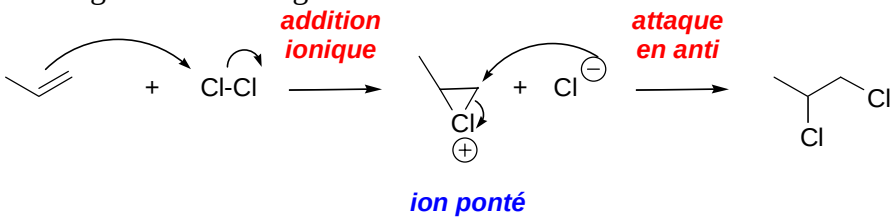
© EduKlub S.A.

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 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 dihalogénation :

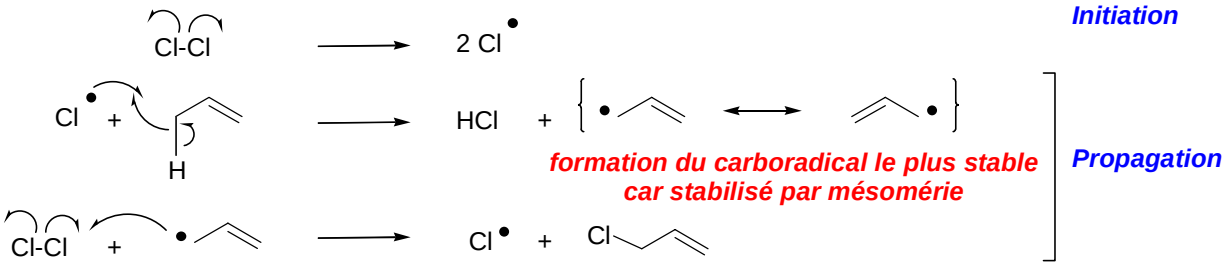


ion ponté

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 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 :

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.