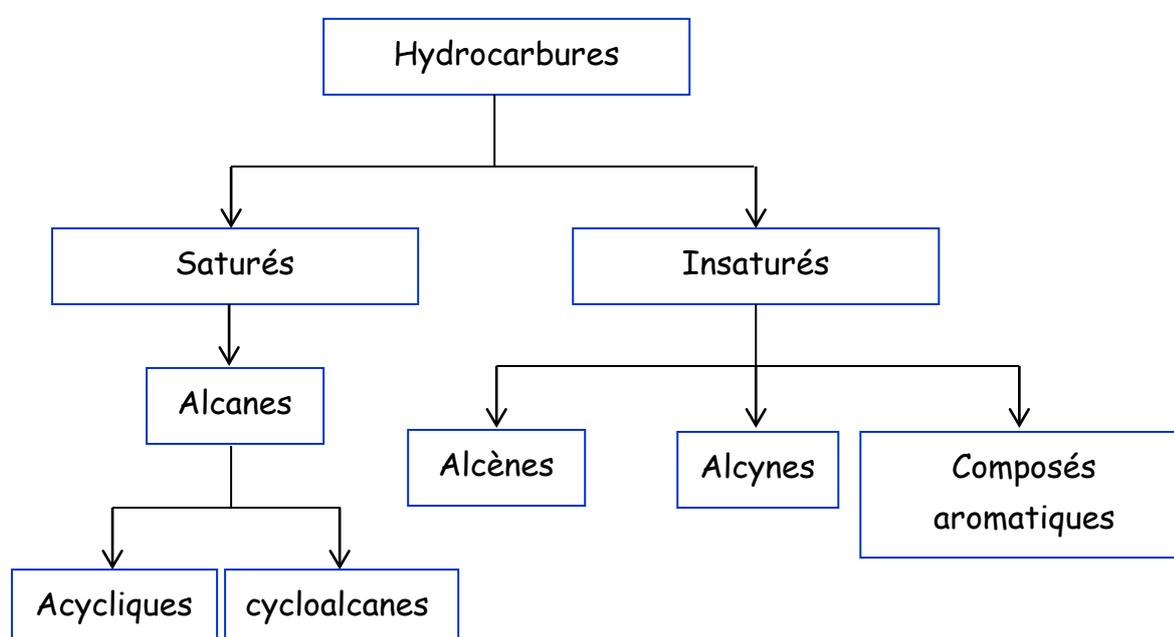


# Chapitre 1

## Les alcanes

Les hydrocarbures sont les principaux constituants du pétrole et du gaz naturel, des ressources représentant la majeure partie de l'énergie que nous consommons. Ces composés contiennent uniquement des atomes de C et de H. Il existe deux principales classes :

- ✓ Les hydrocarbures saturés ne renfermant que des liaisons simples C-C
- ✓ Les hydrocarbures insaturés contenant des liaisons C=C ou C≡C



### 1.1. Structure et propriétés physiques

Les alcanes, de formule brute  $C_nH_{2n+2}$ , ne possèdent que des liaisons simples C-C et C-H. L'électronégativité du C et celle de H étant voisines, les liaisons C-C et C-H sont très faiblement polarisées ; les alcanes sont donc apolaires ce qui justifie les températures d'ébullition faibles (peu d'interactions intermoléculaires, une faible solubilité dans l'eau et les solvants polaires et la densité des alcanes liquides et solides plus faible que celle de l'eau ( $0,6 < d < 0,8$ )).

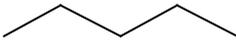
Hydrocarbures gazeux de  $T_{eb}$  (°C) :  $CH_4(-164)$  .....  $C_4H_{10}(-0,5)$

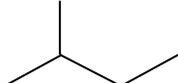
A partir de  $C_5H_{12}$  dont la température d'ébullition est  $35^\circ C$ , les hydrocarbures sont liquides (huiles appelées huile de vaseline)

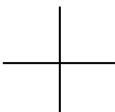
A partir de  $C_{16}H_{34}$ , les hydrocarbures sont solides et constituent la paraffine. Ils fondent entre 50 et 70 °C.

A masses moléculaires égales, le point d'ébullition est d'autant plus bas que la molécule est plus ramifiée.

**Exemple :**  $C_5H_{12}$

Pentane : 35 °C 

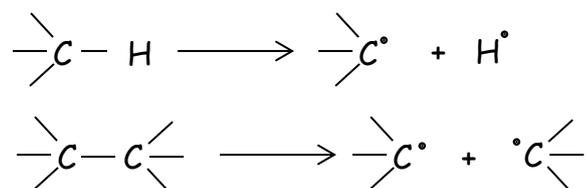
Isopentane : 25 °C 

Néopentane : 9 °C 

La température d'ébullition diminue car les attractions intermoléculaires (forces de Van der Waals) sont moins efficaces en raison d'une surface de contact plus petite.

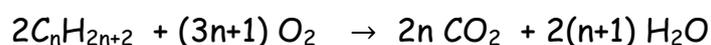
## 1.2. Propriétés chimiques et réactivité

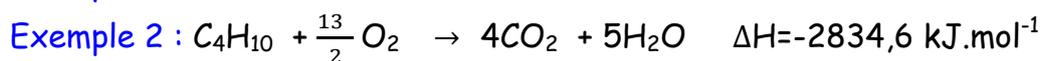
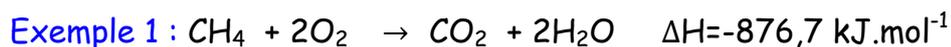
Les liaisons C-C et C-H sont fortes et il faut fournir beaucoup d'énergie pour les rompre : les alcanes sont donc relativement inertes, leur réactivité est faible. Les alcanes sont très stables à l'exception des petits cycles. Les réactions mettent en jeu des mécanismes radicalaires et nécessitent très souvent un amorçage ; étant donné la faible polarité des liaisons, les ruptures seront principalement homolytiques avec formation de radicaux :



### 1.2.1. Oxydation et combustion

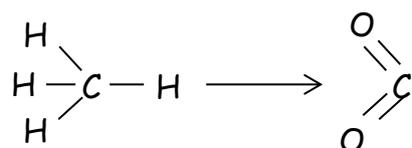
Les alcanes servent principalement de combustibles. Avec un excès d'oxygène, la réaction de combustion est complète. Les réactions de combustion sont exothermiques (dégagement d'une grande quantité de chaleur). Cette réaction est aussi la réaction de base des moteurs à explosion :





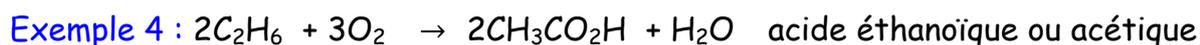
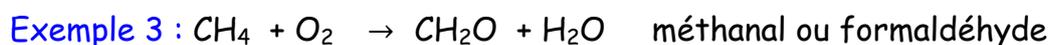
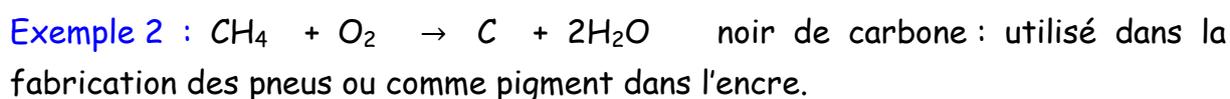
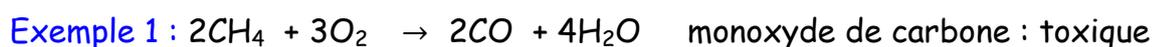
Les hydrocarbures sont utilisés comme source de chaleur (gaz naturel, mazout domestique) et comme source de puissance (essence).

La réaction de combustion ou d'oxydation nécessite une étincelle ou une flamme mais une fois amorcée, elle se fait d'une manière spontanée et elle est fortement exothermique.



Le nombre d'oxydation du C dans  $\text{CH}_4$  est de -4 alors que dans  $\text{CO}_2$ , il est de +4.

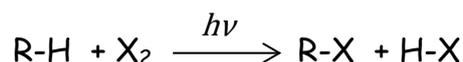
En cas de manque d'oxygène, la combustion est incomplète et l'oxydation est partielle :



### 1.2.2. Halogénéation des alcanes

L'halogénéation d'un alcane se fait par action du dihalogène et nécessite un amorçage thermique ou photochimique. Elle conduit à la formation d'un dérivé monohalogéné. Il s'agit d'une substitution radicalaire.

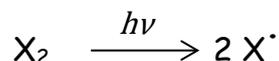
Le bilan de la réaction est le suivant :



#### Mécanisme

Il s'agit d'un mécanisme radicalaire en chaîne qui comporte trois phases :

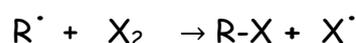
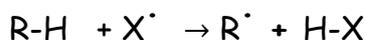
- ✓ Une phase d'amorçage : sous l'effet d'un rayonnement UV-visible ou de la chaleur, en présence d'initiateurs de radicaux comme les peroxydes de formule ROOR. La molécule de dihalogène se rompt de manière homolytique et génère des radicaux :  $X = \text{Cl}, \text{Br}$



$$E_{\text{Cl-Cl}} = 243 \text{ kJ.mol}^{-1} < E_{\text{C-H}}$$

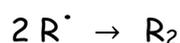
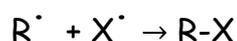
$$E_{\text{Br-Br}} = 192 \text{ kJ.mol}^{-1} < E_{\text{C-H}}$$

- ✓ Une phase de propagation en 2 étapes. Elle correspond à l'action du radical  $\text{X}^\cdot$  formé précédemment sur l'alcane R-H :



A la fin du processus, le radical  $\text{X}^\cdot$  est régénéré et réagit à nouveau sur l'alcane.

- ✓ Une phase de terminaison ou rupture de chaîne par rencontre de deux radicaux. Elle se fait par épuisement des réactifs ou par une ou plusieurs des réactions suivantes :

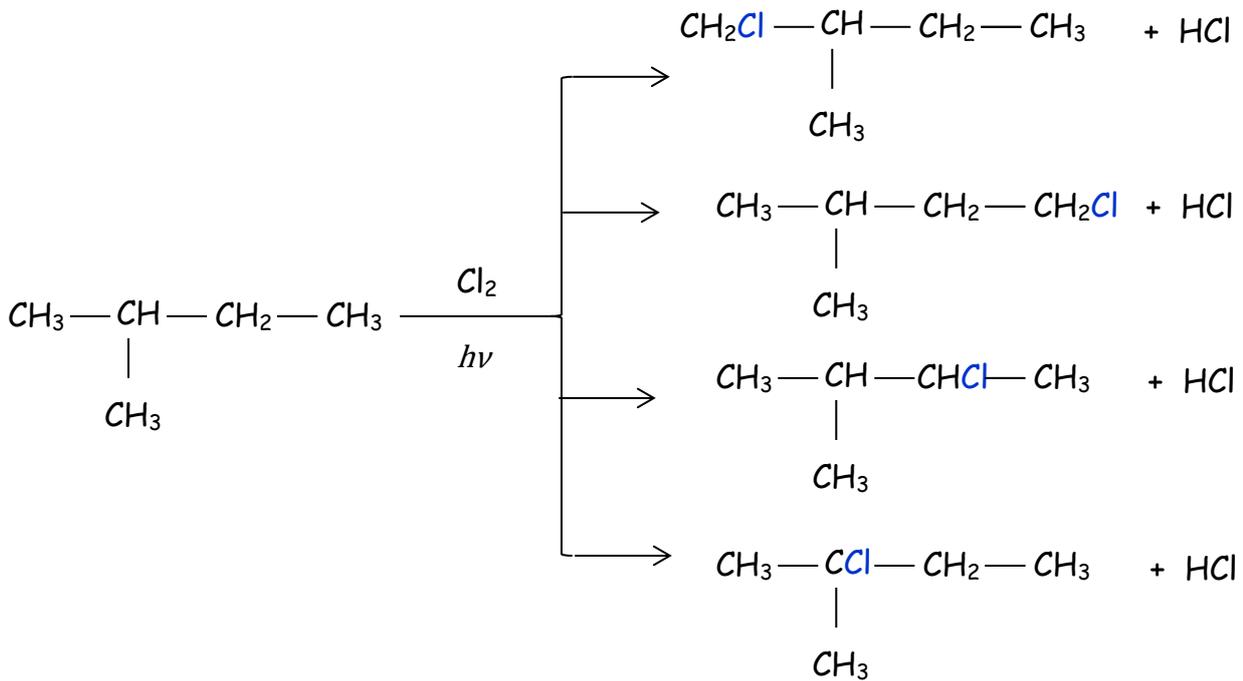


Avec  $\text{F}_2$ , les réactions sont trop violentes. On observe des réarrangements ou la dégradation totale ou partielle de l'alcane de départ. Avec  $\text{I}_2$ , la réactivité est trop faible. Dans la pratique, on a surtout des chlorations ou des bromations.  $\text{Cl}_2$  est plus réactif par rapport à  $\text{Br}_2$  mais moins régiosélectif.

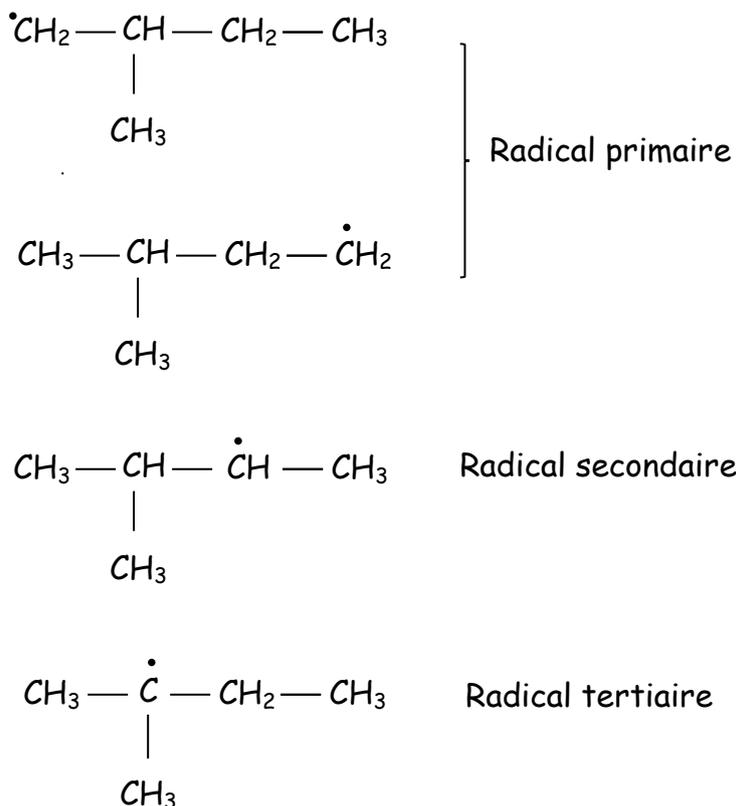
### Régiosélectivité

La réaction consiste à substituer un atome d'hydrogène de la molécule par un atome d'halogène. Dans le cas d'une molécule possédant plusieurs hydrogènes non équivalents, un problème de régiosélectivité se pose. On dit qu'une réaction est régiosélective quand elle peut, à priori, conduire à plusieurs isomères de position (régioisomères) et que l'un d'eux est formé majoritairement.

Exemple : la chloration du 2-méthylbutane



Le mécanisme fait apparaître un intermédiaire réactionnel radicalaire. Le chlore s'attache au carbone qui a perdu un hydrogène donc à celui qui porte l'électron célibataire. Les différents carboradicaux conduisant aux différents dérivés chlorés sont respectivement :



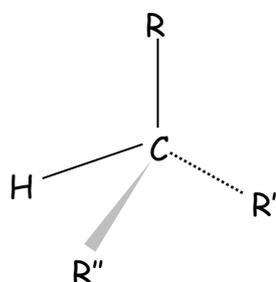
La réaction est d'autant plus rapide que l'intermédiaire est stable. Or un radical est d'autant plus stable qu'il est substitué. Le dérivé majoritairement formé est celui qui passe par le carboradical le plus stable (tertiaire). On forme donc le dérivé chloré tertiaire majoritairement.

Lors de la première étape, on forme le carboradical le plus stable et on obtient donc le dérivé halogéné le plus substitué. On dit que la réaction est régiosélective.

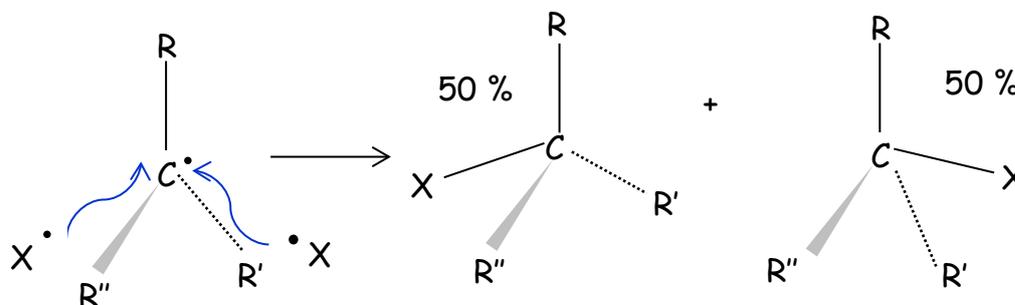
Avec le brome, on ne forme que l'isomère tertiaire puisque le brome est régiosélectif.

### Stéréochimie

Quand l'alcane qui subit la réaction d'halogénéation présente un carbone asymétrique, l'expérience a montré qu'on obtient un mélange racémique de produits halogénés.



La réaction passe par la formation d'un radical plan :



On dit que la réaction n'est pas stéréospécifique.

### 1.2.3. Décomposition thermique des alcanes

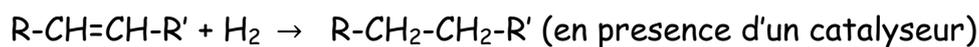
En absence d'air, la décomposition des alcanes ou pyrolyse a lieu à température élevée ( $T > 700\text{ °C}$ ) en raison de la force des liaisons C-C et C-H, et donc de la stabilité des alcanes. Ces coupures sont en général homolytiques. Il en résulte la formation d'un mélange complexe d'alcanes plus légers ramifiés (crackage) et/ou d'alcènes (reformage).

### 1.3. Préparation des alcanes

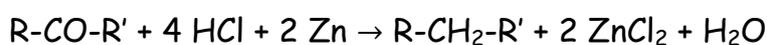
#### 1.3.1. Réaction de Wurtz



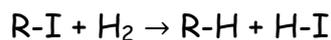
#### 1.3.2. Hydrogénation des alcènes et des alcynes



#### 1.3.3. Réduction de Wolff-Kischner et de Clemmensen



#### 1.3.4. Réduction des dérivés halogénés par LiAlH<sub>4</sub> ou par H<sub>2</sub>



#### 1.3.4. Réduction des dérivés halogénés par Mg puis hydrolyse

