

ENSEIGNEMENT DE PROMOTION SOCIALE

Cours de
CHIMIE ORGANIQUE
- Alcanes -

H. Schyns

Mai 2005

Sommaire

1. PRÉSENTATION GÉNÉRALE

- 1.1. Structure générale
- 1.2. Nomenclature
- 1.3. Propriétés physiques
 - 1.3.1. Forme physique
 - 1.3.2. Solubilité
- 1.4. Réactivité

2. RÉACTIONS DES ALCANES

- 2.1. Pyrolyse
 - 1.1.1. Rupture de chaîne
 - 1.1.2. Déshydrogénation
 - 1.1.3. Isomérisation
 - 1.1.4. Cyclisation
- 1.2. Halogénéation radicalaire
 - 1.1.1. Initiation
 - 1.1.2. Propagation
 - 1.1.3. Terminaison
 - 1.1.4. Réactivité
- 1.3. Combustion
 - 1.3.1. Combustion totale
 - 1.1.2. Combustion incomplète
 - 1.1.3. Oxydation ménagée

3. PRODUCTION DES ALCANES

- 3.1. Distillation du pétrole
- 3.2. A partir des dérivés halogénés
 - 3.2.1. Par réduction directe
 - 1.1.2. Par réduction indirecte
 - 1.1.3. Par fusion (Wurtz)
- 1.3. Hydrogénation des alcènes ou alcynes
- 1.4. Réduction des aldéhydes ou cétones

4. RÉSUMÉ

- 1.1. Réactions
- 1.2. Production

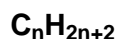
5. SOURCES

1. Présentation générale

1.1. Structure générale

Les alcanes sont composés exclusivement de carbone et d'hydrogène. Ils peuvent de présenter sous une forme linéaire, ramifiée ou cyclique. Ces molécules ne contiennent que des liaisons simples.

La formule brute des formes **linéaires** ou **ramifiées** est :



Les formes **cycliques** ont dû perdre deux atomes d'hydrogène afin de pouvoir fermer le cycle. Dès lors, leur formule brute est



1.2. Nomenclature

La nomenclature des alcanes a été amplement développée dans la partie intitulée "Aperçu général et Nomenclature". Il est inutile d'y revenir ici.

1.3. Propriétés physiques

1.3.1. *Forme physique*

Dans les conditions normales de température et de pression, les alcanes se répartissent de la manière suivante :

- C1 à C4 gazeux
- C5 à C17 liquides
- > C17 solides

Les chaînes qui comptent de l'ordre de 100 à 1000 atomes de carbone forment les cires.

Leur densité est inférieure à 1.

1.3.2. *Solubilité*

A cause de la faible différence d'électronégativité entre C (2.5) et H (2.1), les alcanes sont des molécules non polaires. Dès lors, ils sont :

- insolubles dans l'eau,
- solubles dans d'autres alcanes,
- généralement solubles dans les solvants organiques non polaires ou peu polaires.

Les alcanes, en particulier le pentane et l'hexane, sont souvent eux-mêmes utilisés comme solvants, surtout pour dissoudre les graisses.

1.4. Réactivité

Les alcanes étant des molécules non polaires, il n'y a pas vraiment de site préférentiel sur lequel un réactif pourrait cibler une attaque.

Ceci vaut particulièrement pour les réactifs ioniques tels que des acides (H^+) ou des bases (OH^-).

En fait, les alcanes réagissent surtout par rupture homolytique d'une liaison C-C ainsi que le montre le diagramme ci-dessous.

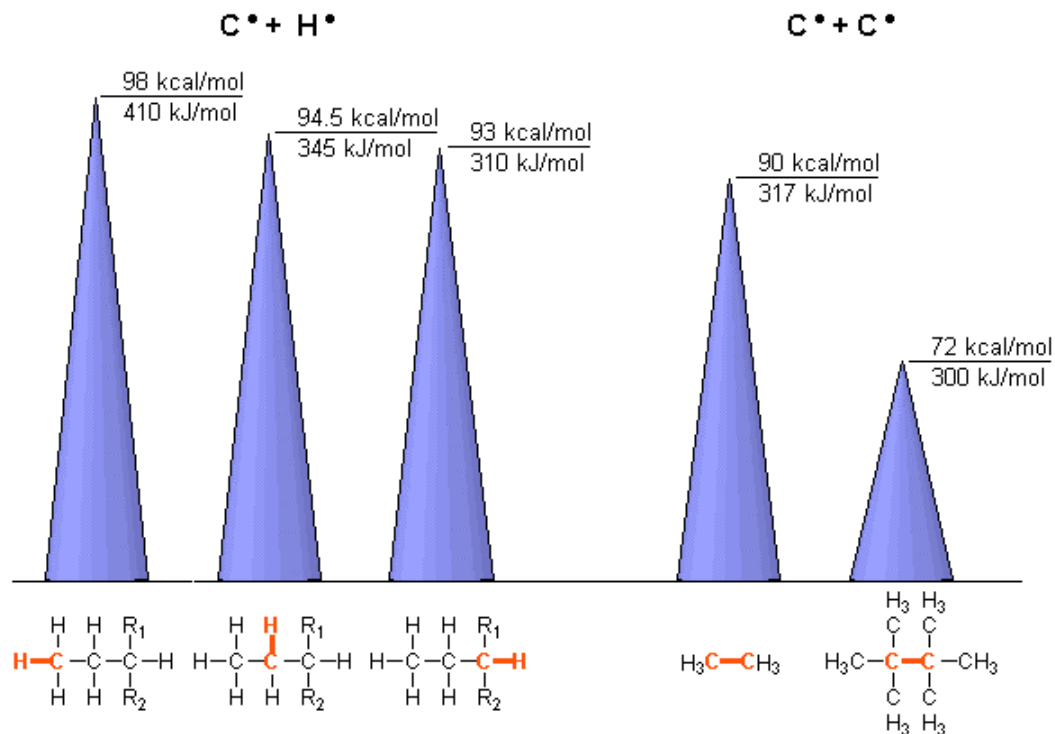


fig. 1.1 Energie de liaison des alcanes

Les liaisons les plus fragiles sont celles qui donnent les radicaux les plus stables. Or, les radicaux les **plus stables** sont ceux dans lesquels l'électron libre est porté par un **carbone tertiaire**.

D'autre part, comme les alcanes ne comportent que des liaisons simples saturées, il leur est impossible de subir des réactions d'addition. Ils ne pourront subir que des réactions de substitution (remplacement d'un H par un autre atome ou groupement).

2. Réactions des Alcanes

2.1. Pyrolyse

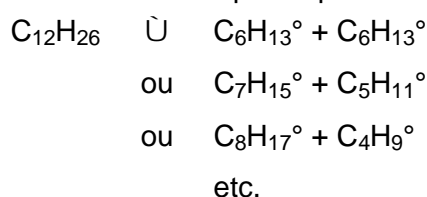
A partir de 700°C, éventuellement en présence de catalyseurs, on observe la coupure homolytique des liaisons C-C et C-H puis la recombinaison des divers fragments.

La pyrolyse est très peu spécifique et très peu sélective; elle est surtout utilisée dans le cadre de la valorisation des produits pétroliers.

2.1.1. Rupture de chaîne

- **Initiation**

La chaîne peut se rompre au niveau de n'importe quelle liaison C-C :



Toutefois, si la chaîne est linéaire, la probabilité de rupture est plus grande au centre. Si elle est branchée, la rupture est plus probable au niveau d'un atome de carbone qui porte la ramification.

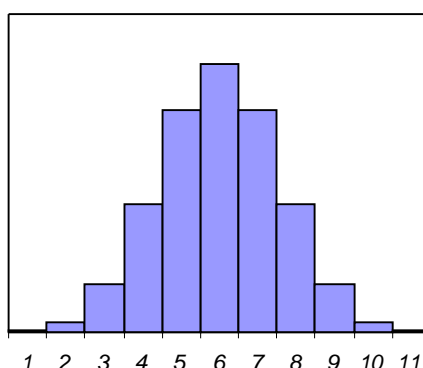


fig. 2.1 Distribution (%) des fragments issus de C12

- **Transfert**

Un radical libre capte un atome d'hydrogène d'une autre chaîne radicalaire et reforme un alcane. Celui qui a perdu l'hydrogène forme un alcène ou un composé cyclique :



- **Branchement**

Un radical libre percute une autre molécule en son milieu. Elle éjecte un atome d'hydrogène (radical) et prend sa place :



- **Terminaison**

Deux radicaux se rencontrent et recombinent leurs électrons libres en une liaison σ . Comme n'importe quel radical peut réagir avec n'importe quel autre, on obtient une distribution statistique d'une foule de molécules possibles allant de C₁ à C₂₄. Ces molécules recombinaisonnées peuvent à nouveau subir la pyrolyse.

2.1.2. Déshydrogénation

Rupture homolytique, généralement catalysée, de la liaison C-H. On obtient un alcène avec le même nombre d'atomes de carbone. Surtout utilisé pour les petites molécules, sinon la coupure C-C devient prépondérante.



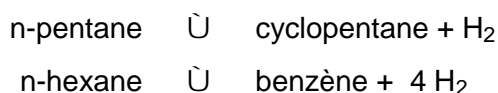
2.1.3. Isomérisation

Réarrangement de la chaîne en un isomère ramifié. Cette réaction est semblable à la réaction de branchement décrite ci-dessus :



2.1.4. Cyclisation

Transformation d'une chaîne linéaire en une molécule cyclique, par exemple lorsqu'un électron libre est présent à chaque bout de la chaîne :



2.2. Halogénéation radicalaire

Réaction avec les halogènes en présence de lumière UV ou à température élevée.

Tous les halogènes n'ont pas le même comportement vis-à-vis des alcanes. Cl_2 , Br_2 , et I_2 subissent la réaction "normale" décrite plus loin tandis que le fluor (F_2) provoque une réaction destructive et violente ⁽¹⁾ :



La réaction "normale" est une substitution radicalaire (S_R) en chaîne. Elle comprend trois étapes, comme toutes les réactions radicalaires.

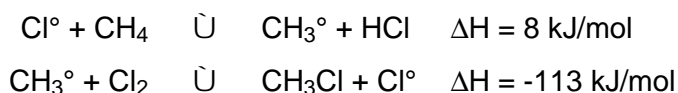
2.2.1. Initiation

Rupture homolytique de la molécule d'halogène grâce à la température ou aux UV :



2.2.2. Propagation

La collision entre un radical et l'alcane (p.ex. le méthane) déclenche un processus en deux étapes dans lesquelles le radical halogéné est transféré puis régénéré. Ce processus est globalement exothermique :



Le processus est autoentretenu. Il se reproduit rapidement un très grand nombre de fois. En principe, il suffirait qu'une seule molécule de Cl_2 soit dissociée pour que la

¹ En général, les fluorés sont considérés comme des composés "à part".

² Si $\Delta\text{H} > 0$ (positif) la réaction est endothermique; elle absorbe de la chaleur

Si $\Delta\text{H} < 0$ (négatif) la réaction est exothermique; elle dégage de la chaleur

totalité du chlore ou du méthane soit transformée. Ce n'est cependant pas le cas à cause de la phase de terminaison.

La propagation peut aussi impliquer une molécule déjà halogénée :



et ainsi de suite, si bien que l'on arrive très facilement à un produit perhalogéné (CCl_4) si la quantité d'halogène est suffisante.

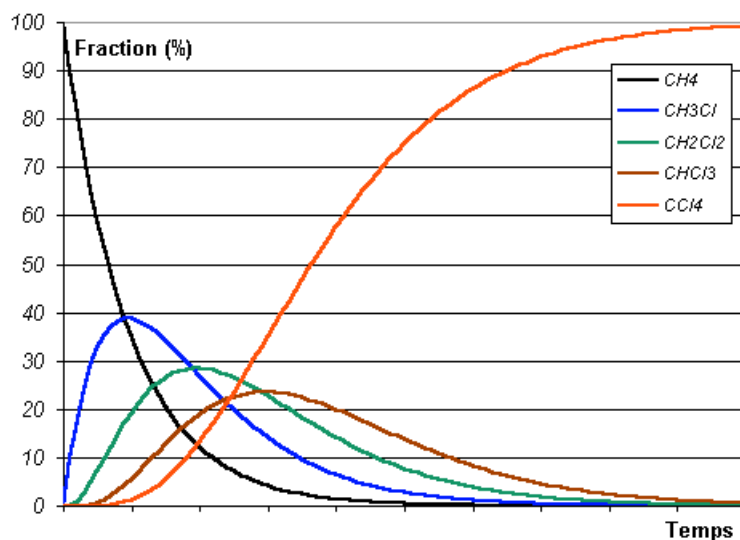
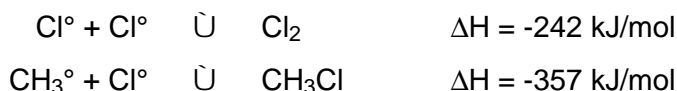


fig. 2.2 Evolution des formes halogénées au fil du temps

2.2.3. Terminaison

Deux radicaux se recombinent en mettant en commun leurs électrons libres :



En réalité, il faut tenir compte de toutes les formes radicalaires présentes dans le milieu et les croiser entre elles :

Combiner	Cl[°]	CH₃[°]
Cl[°]	Cl ₂	CH ₃ Cl
CH₃[°]	CH ₃ Cl	C ₂ H ₆

On voit apparaître de l'éthane (C_2H_6) qui, à son tour, peut prendre part à la réaction d'halogénéation.

Dans le diagramme de la fig. 2.2, on devrait voir apparaître de faibles proportions de C_2H_6 et de toutes les formes halogénées correspondantes.

Cet exemple illustre le fait qu'en chimie organique le milieu réactionnel est généralement une "soupe". Malgré la pureté des réactifs et toutes les précautions prises, on y compte rapidement quelques dizaines d'espèces chimiques différentes. La réaction principale n'est jamais la seule possible.

2.2.4. Réactivité

Lors de la chloration du n-propane, deux formes monochlorées sont possibles :

- 1-chloropropane,
- 2-chloropropane.

Parmi les huit atomes d'hydrogène de la molécule, les six atomes placés aux extrémités sont équivalents du point de vue réactionnel. Une attaque sur l'un d'eux conduit au 1-chloropropane :

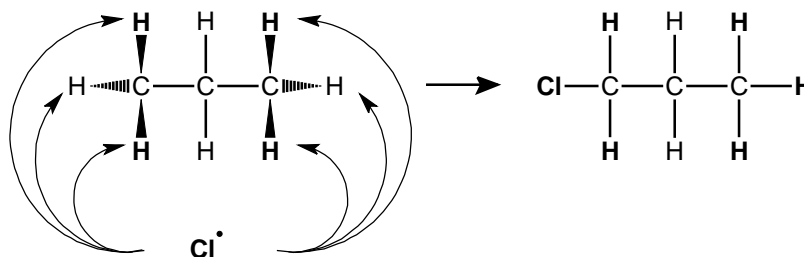


fig. 2.3 Synthèse du 1-chloropropane

Une attaque sur l'un des deux atomes centraux conduit au 2-chloropropane.

Si l'attaque était purement statistique, on devrait donc observer :

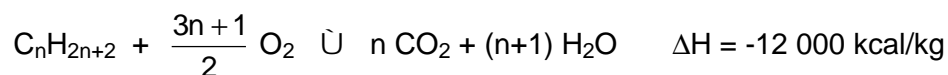
- 6/8 de 1-chloropropane, soit 75%
- 2/8 de 2-chloropropane, soit 25%

Or, la proportion observée est respectivement de 43% et 57%. On obtient donc beaucoup plus de 2-chloropropane que prévu. On peut en conclure que la collision de Cl^\bullet sur le carbone secondaire est plus souvent suivie d'une réaction que la collision de Cl^\bullet sur le carbone primaire. Cette différence de réactivité s'explique par la plus grande stabilité du radical libre intermédiaire.

2.3. Combustion

2.3.1. Combustion totale

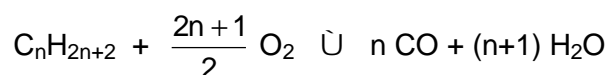
La combustion totale des alcanes n'est pas d'un très grand intérêt du point de vue de la chimie organique. Par contre, elle est d'un grand intérêt industriel car c'est une réaction fortement exothermique :



La combustion peut être *progressive* (p.ex.: brûleurs) ou *explosive* (p.ex.: moteurs à explosion) selon la procédure de mise en contact des deux réactifs.

2.3.2. Combustion incomplète

Quand la quantité d'oxygène est insuffisante, la combustion produit du monoxyde de carbone, très toxique :



2.3.3. Oxydation ménagée

Soit par l'oxygène, soit par la vapeur d'eau, en présence de certains catalyseurs (notamment des oxydes de cuivre), on peut produire des alcools et d'autres fonctions oxygénées. L'oxydation ménagée du méthane ou du carbone est une méthode industrielle de production d'hydrogène :



Ces deux réactions sont utilisées respectivement dans la synthèse du méthanol et dans la réduction du minerai de fer (hauts fourneaux).

3. Production des Alcanes

Les réactions dans lesquelles les alcanes apparaissent du côté des produits seront étudiées plus en détail dans les chapitres consacrés aux fonctions présentes du côté des réactifs. Nous nous contentons ici d'en faire un bref aperçu.

3.1. Distillation du pétrole

Les alcanes sont produits industriellement à partir de la distillation du pétrole et du gaz naturel. Il est rarement nécessaire de synthétiser des alcanes, sauf dans certains contextes politico-économique particuliers tels que guerre et embargos. Par contre, il est utile de savoir que, sur un chemin réactionnel donné, certaines réactions produiront des alcanes.

3.2. A partir des dérivés halogénés

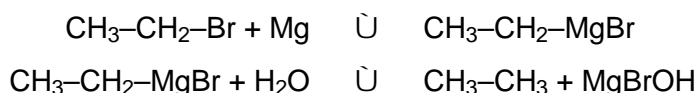
3.2.1. Par réduction directe

La réduction directe d'un halogénure d'alkyle par l'hydrogène se fait dans des conditions de catalyse hétérogène, notamment sur Palladium. Par exemple :



3.2.2. Par réduction indirecte

La réduction indirecte consiste à créer un organomagnésien qui sera hydrolysé à l'étape suivante. Par exemple :



Cependant, il existe une réaction secondaire dans laquelle l'organomagnésien réagit avec une deuxième molécule d'halogénure. Elle conduit à la formation d'un alcane de masse moléculaire double, comme dans la réaction de Wurtz décrite ci-après :



3.2.3. Par fusion (Wurtz)

La réaction de Wurtz fusionne deux dérivés halogénés en captant l'atome d'halogène sur un métal tel que Na ou Zn. On obtient un alcane de masse moléculaire double :



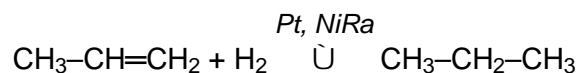
ou



Le rendement est meilleur si on emploie des dérivés halogénés d'alcènes, plus réactionnels.

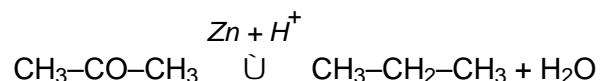
3.3. Hydrogénation des alcènes ou alcynes

L'hydrogénation catalytique directe des doubles ou des triples liaisons est largement utilisée dans le domaine industriel. Les catalyseurs d'hydrogénation les plus classiques sont le nickel de Raney (NiRa) et les métaux précieux tels que le platine. C'est cependant plutôt la réaction inverse (création de doubles liaisons) qui est recherchée.



3.4. Réduction des aldéhydes ou cétones

La double liaison CO des aldéhydes et des cétones peut être réduite par divers moyens, en une ou deux étapes, pour produire l'alcane et de l'eau :



4. Résumé

4.1. Réactions

- Pyrolyse
- Substitution radicalaire par les halogènes
- Combustion totale dans O_2
- Combustion ménagée avec O_2 ou H_2O

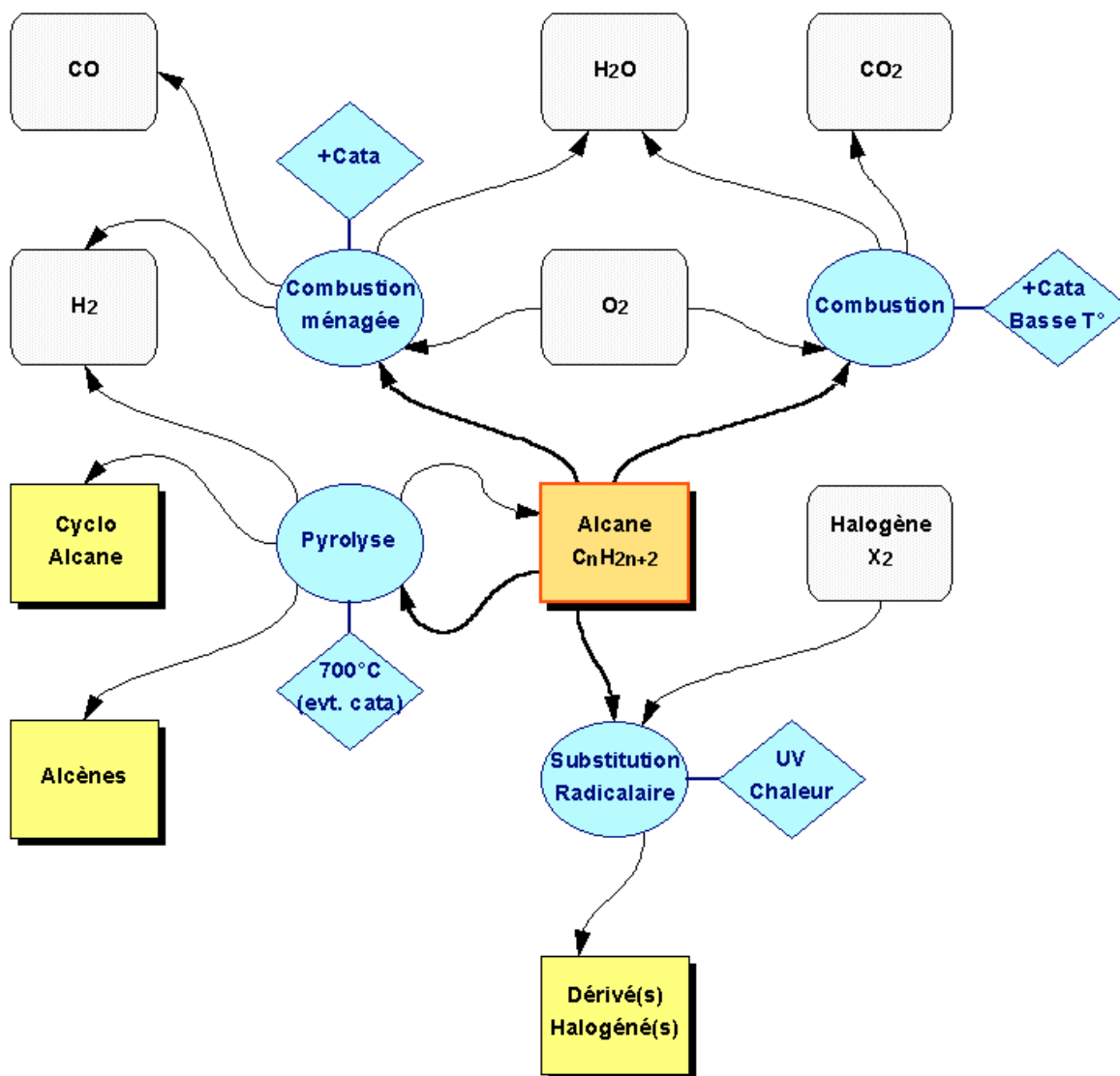


fig. 4.1 Résumé des réactions des alcanes

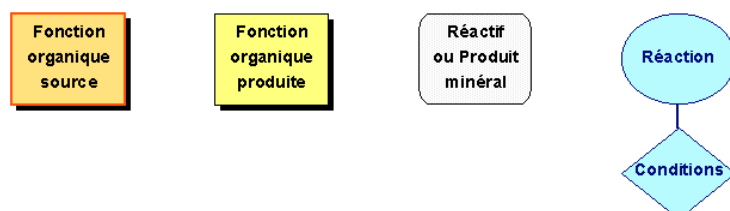


fig. 4.2 Légende des résumés

4.2. Production

à partir

- du pétrole, par distillation
- des **organomagnésiens**, par hydrolyse
- des **dérivés halogénés**, par Wurtz (Na, Zn)
- des **dérivés halogénés**, par réduction catalytique (Pd)
- des **alcènes** et **alcynes**, par hydrogénation catalytique (Pt, Ni, etc.)
- des **aldéhydes** et **cétones**, par hydrogénation catalytique (Zn et H^+)

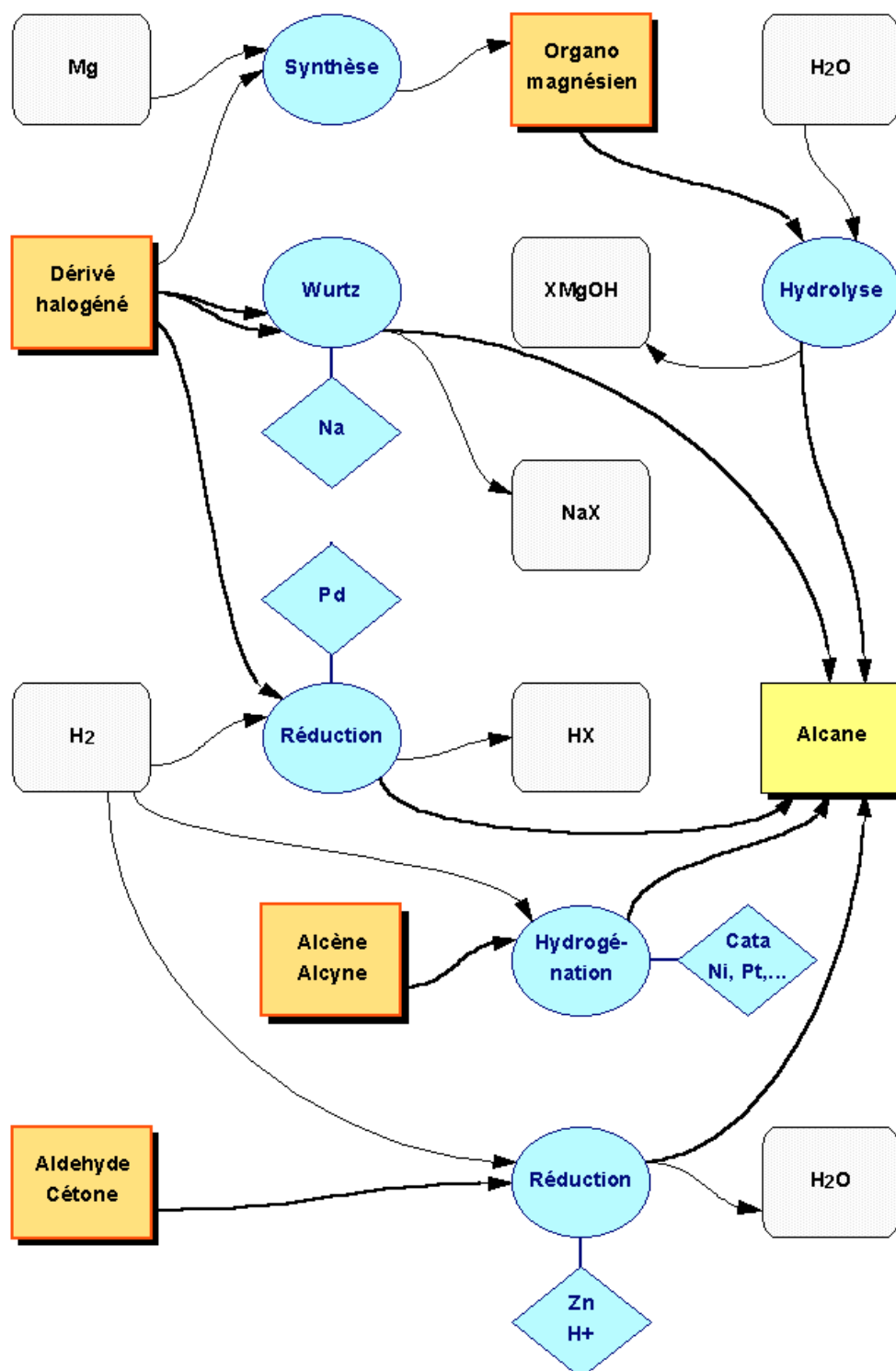


fig. 4.3 Résumé des réactions de production des alcanes

5. Sources

- Chimie inorganique (3^{ème} édition)
D.F. Shriver & P.W. Atkins
Ed.: De Boeck Université - 2001
- Chimie organique (17^{ème} édition)
Paul Arnaud
Ed.: Dunod - 2004
- Chimie organique (2^{ème} édition)
H. Galons
Ed.: Masson - 2003
- Organic Chemistry
Vollhardt