Alcanes et alcènes

I. Les alcanes

1. Introduction

- Ce sont :
  - des hydrocarbures (ils ne contiennent que des atomes de carbone et d'hydrogène)
  - saturés (ils ne possèdent que des liaisons covalentes simples)
  - acycliques (chaînes ouvertes linéaires ou ramifiées)
  - de formule brute C_nH_{2n+2}.

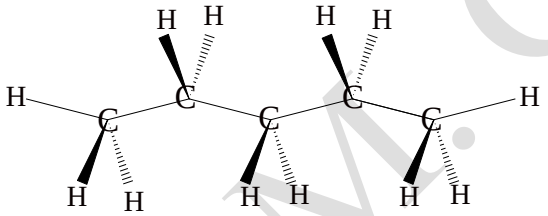
- Naturellement, on extrait les alcanes du pétrole et du gaz naturel. Après raffinage et transformations chimiques, ils sont utilisés comme matériaux de construction (asphalte), énergie fossile (fuel, essence), matières plastiques…..

2. Structure et nomenclature

2.1 Structure

Un atome de carbone a, dans l'espace, une structure tétraédrique : il possède deux liaisons dans le plan, une en avant du plan (liaison représentée en gras ci-dessous), et une en arrière du plan (liaison représentée en tirets ci-dessous)

Exemple : $CH_3– (CH_2)_3– CH_3$



2.2 Nomenclature

2.2.1 Alcanes linéaires

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
nom	méthane	éthane	propane	butane	pentane	hexane	heptane	octane	nonane	décane

2.2.2 Alcanes ramifiés

i) Pour déterminer le nom de l'alcane, on recherche la chaîne carbonée la plus longue : c'est la *chaîne principale.*

ii) On identifie les ramifications : ce sont des groupes alkyles. On écrit leur nom en remplaçant la terminaison –ane de l'alcane ayant le même nombre d'atomes de carbone par *–yle.*
Exemples : $-CH_3$ méthyle ; $-CH_2-CH_3$ éthyle ; $-CH_2-CH_2-CH_3$ propyle.

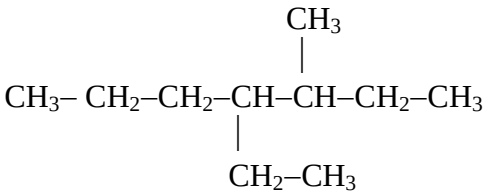
iii) On numérote ensuite la chaîne carbonée principale. Quand il existe plusieurs possibilités, on retient la séquence de numérotation contenant le plus petit indice.

iv) Pour nomme un composé, on indique :
   - En 1er, les noms des ramifications alkyles (sans la terminaison *e*) dans l'ordre alphabétique, en les faisant précéder de leurs indices ;
   - Puis le nom de l'alcane correspondant à la chaîne principale.

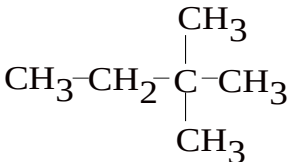
Cours M. COSSO

- Si jamais il y a plusieurs groupes alkyles identiques, on l'indique par des préfixes multiplicatifs : di-, tri-, ….

Exemples :



4-éthyl-3-méthylheptane



2,2-diméthylbutane

3. Quelques propriétés physiques

Les températures de fusion et d'ébullition des alcanes linéaires augmentent lorsque le nombre d'atomes de carbone croît.

(Cela s'explique par le fait que plus une molécule a d'atomes, plus elle interagit avec ses voisines, car les forces attractives de Van der Waals sont d'autant plus nombreuses. Ainsi, il faut donc fournir une plus grande énergie pour casser les liaisons intermoléculaires pour des molécules à longues chaînes carbonées que pour des molécules à plus petites chaînes carbonées.)

Un alcane linéaire a toujours une température d'ébullition plus élevée que ses isomères ramifiés.

(En effet, la distance qui sépare deux molécules voisines est plus grande pour des alcanes ramifiés que pour des alcanes linéaires. Or les interactions de Van der Waals, étant de nature électrostatique, diminuent quand la distance augmente. Ainsi, les molécules d'alcanes ramifiés sont moins liées et plus faciles à séparer que leurs isomères linéaires. Ils sont donc plus volatils.)

Les alcanes ont une densité faible (d<1) et ne sont pas solubles dans les solvants aqueux.

A température et pression ordinaires on a donc :

n	$n \leq 4$	$5 \leq n \leq 16$	$n \geq 17$
Etat de C_nH_{2n+2}	gazeux	liquide	solide

4. Réactivité

4.1 Généralités

- Les liaisons simples covalentes sont des liaisons fortes (300-500 kJ/mol).
- En regardant l'électronégativité des atomes de carbone et d'hydrogène, on voit que $\chi_C \cong \chi_H$: donc les liaisons sont peu polarisées.
- Il ne va donc pas avoir un atome qui va se retrouver avec un déficit ou un excès d'électrons, chacun des deux atomes va récupérer un électron de la liaison covalente, on parle alors de rupture **homolytique** (ou réaction **radicalaire**) des liaisons.

Cours M. COSTO

- Ces ruptures homolytiques peuvent être initiées par un fort apport d'énergie (pour rompre la liaison forte) : fort chauffage ou exposition à des rayonnements énergétiques.

4.2 Réaction radicalaire (rupture homolytique)
Bilan global pour une molécule diatomique X-Y

$$X - Y \rightarrow X^{\bullet} + Y^{\bullet}$$

X et Y récupère chacun un électron de la liaison covalente, $X^{\bullet}$ et $Y^{\bullet}$ sont des **radicaux libres**.

Un radical libre est peu stable, il va donc soit chercher un autre radical pour former une nouvelle liaison, soit en se substituant à un atome dans une autre molécule.

$$X^{\bullet} + Z^{\bullet} \rightarrow X - Z$$

$$X^{\bullet} + A - B \rightarrow A - X + B^{\bullet}$$

5. Réaction de substitution : exemple de l'halogénation

5.1 Les halogènes
Les halogènes sont situés dans la 17ème colonne du tableau périodique. Cette famille chimique comporte le fluor, le chlore, le brome et l'iode. On va noter X un halogène.
L'halogénation des alcanes s'opère avec les gaz X_2. Le difluor étant extrêmement réactif, l'halogénation « normale » ne se fait qu'avec Cl_2, Br_2 et I_2. Un halogène va venir se substituer à un atome d'hydrogène d'où le nom de la réaction.

5.2 Halogénation
Bilan global :
$RH + X_2 \rightarrow RX + HX$

5.3 Exemple : fabrication du dichlorométhane
C'est un composé chimique utilisé comme constituant de décapants, dégraissant, gaz propulseur de bombe aérosol, agent moussant, pesticide gazeux, etc.

i) $Cl_2 \rightarrow 2Cl^{\bullet}$
ii) $CH_4 + Cl^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + HCl$
iii) $CH_3^{\bullet} + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl^{\bullet}$
iv) $CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$

6. Réaction de destruction : combustion dans O_2

La combustion d'un alcane est une réaction d'oxydation destructrice entre l'alcane et le dioxygène O_2. Les hydrocarbures sont détruits et produisent du dioxyde de carbone CO_2 et de la vapeur d'eau H_2O. Si le dioxygène est présent dans les proportions stœchiométriques ou en excès, on parle de combustion complète, dont le bilan s'écrit :

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O \qquad Q_R < 0 \text{ : réaction exothermique.}$$

Q_R est l'enthalpie molaire (ou massique) de réaction (elle s'exprime en $kJ.mol^{-1}$ ou $kJ.g^{-1}$.) Une réaction exothermique va dégager de la chaleur.

Cours M. COSSO

Si le dioxygène est en défaut, on parle alors de combustion incomplète, et d'autres produits sont alors formés, comme du monoxyde de carbone, du carbone (suie), des alcanes qui n'ont pas réagi, etc.

II. Les alcènes

1. Introduction

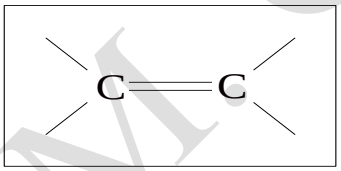
- Ce sont :
  - des hydrocarbures
  - insaturés (ils possèdent une liaison double C=C)
  - acycliques
  - de formule brute C_nH_{2n}.

- La plupart des alcènes sont produits à partir des alcanes, et sont à la base de l'industrie des polymères.

2. Structure et nomenclature

2.1. Structure.

A cause de la double liaison, la structure tétraédrique du carbone est modifiée, et devient trigonale. Les liaisons sont maintenant dans un même plan :



La double liaison empêche toute rotation autour d'elle, on aura donc une distinction entre deux isomères, suivants que les ramifications soient du même côté de la liaison (isomère Z), ou au contraire de chaque côté (isomère E)

2.2. Nomenclature

2.2.1 Alcènes linéaires

La nomenclature des alcènes linéaires est construite à partir de la nomenclature des alcanes : on remplace le « ane » des alcanes (propane) par la terminaison « ène » (propène). Lorsque le nombre de carbone dans la chaîne principale est supérieur ou égal à 4, il faut indiquer par un nombre (appelé indice) le carbone où la double liaison débute.

Cet indice de position doit être le plus petit possible.

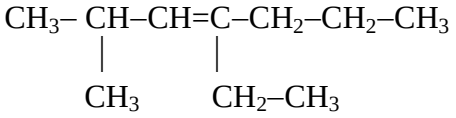
Exemple : CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2 pent-1-ène (et non pas pent-4-ène)

2.2.2 Alcènes ramifiés

Même règle que pour les alcanes, mais la double liaison est obligatoirement dans la chaîne principale !!!

Cours M. COSSO

Exemple :



4-éthyl-2-méthylhept-3-ène

3. Propriétés physiques

- Les températures de fusion et d'ébullition des alcènes linéaires augmentent lorsque le nombre d'atomes de carbone croît. Un alcène a une température d'ébullition plus basse que l'alcane correspondant.
- Les isomères E sont plus stables que les isomères Z.
- Les alcanes ne sont pas solubles dans les solvants aqueux ou polaires.

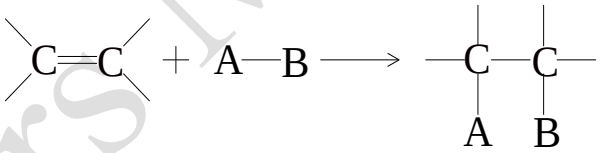
4. Réactivité

4.1 Généralités

- La double liaison C=C possède une dissymétrie : une de ses liaison est forte, lorsque l'autre va être plus facilement cassable.
- Ce site riche en électron est attaquable par des composés électrophiles, qui vont venir casser une des deux liaisons : on parle alors d'addition électrophile.
- On aura donc généralement au final une molécule saturée.

4.2 Réactions d'addition

Schéma général :

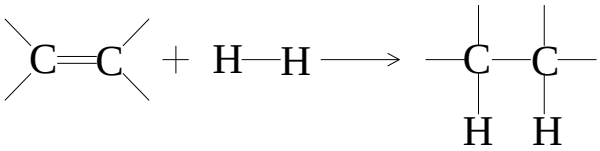


4.2.1 Cas d'une molécule AB symétrique : hydrogénation ou halogénation :

Bilan global d'une hydrogénation :

Alcène + dihydrogène → alcane

Schéma global :



L'hydrogénation conduit à former l'alcane correspondant. Les hydrogènes sont ajoutés du même côté de la liaison, en présence d'un catalyseur métallique (Ni, Pd, Pt…)

Bilan global d'une halogénation :

Alcène + dihalogène → dihalogénoalcane

Cours M. COSSO

L'halogénation d'un alcène consiste à ajouter un dihalogène à un alcène :

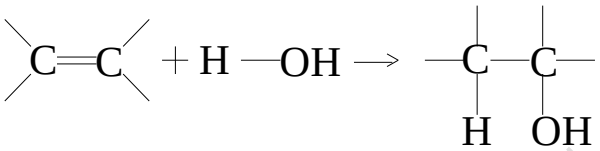
$$R{-}CH{=}CH_2 + X_2 \xrightarrow{Ni} R{-}CHX{-}CH_2X$$

Cette réaction conduit à un mélange équimolaire de chaque isomère.

4.2.2 Cas d'une molécule AB dissymétrique : hydratation ou hydrohalogénation:
Bilan global d'une hydratation :

Alcène + eau → alcool

Schéma global :



L'hydratation d'un alcène conduit donc à un alcool, cette réaction s'opère en présence d'acide sulfurique. Elle conduit à deux isomères, mais l'isomère formé majoritairement est celui qui répond à la **règle de Markownikov** : l'atome d'hydrogène se fixe sur le carbone le plus hydrogéné, le groupe hydroxyle sur l'autre carbone.

Exemple :

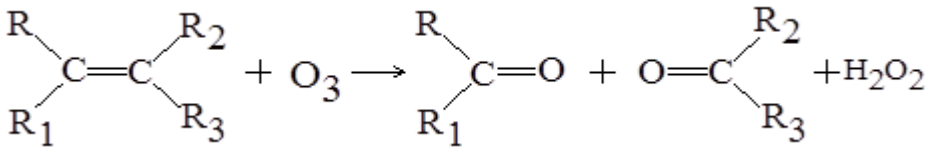
$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{\text{acide sulfurique}} CH_3{-}CHOH{-}CH_3$$

La réaction forme l'alcool secondaire et non le primaire.

Remarque :
La règle de Markownikov s'appliquera aussi dans le cas d'une réaction d'hydrohalogénation (alcène + HX où X est un halogène)

5. Réactions d'oxydation.

5.1 Ozonolyse
C'est une oxydation par l'ozone O_3, avec coupure de la chaîne carbonée au niveau de la double liaison :



L'ozonolyse est surtout utilisée pour analyser la structure d'un alcène.
Les molécules formées sont des composés carbonylés appelés cétones ou aldéhydes, facilement identifiables, ce qui permet de retrouver la structure de l'alcène.

5.2 Cas de la combustion.
Comme les alcanes, les alcènes peuvent subir une combustion complète dans le dioxygène selon :

$$C_nH_{2n} + \frac{3n}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O$$

Cours M. COSSO