

$C_n H_{2n}$

ALCANES

Ce sont les constituants principaux des pétroles et du gaz naturel . Ils sont encore appelés hydrocarbures saturés ou paraffines , et sont constitués exclusivement d'atomes de carbone et d'hydrogène / Les enchaînements d'atomes de carbone à la queue-leu-leu constituent une chaîne carbonée , sur laquelle viennent se greffer les atomes d'hydrogène et les substituants alkyles . La chaîne carbonée qui contient le plus grand nombre d'atomes de carbone enchaînés à la queue-leu-leu est appelée chaîne carbonée principale. Tous ces composés à chaîne ouverte simple ou ramifiée ont pour formule brute $C_n H_{2n+2}$, si n est le nombre total d'atomes de carbone .

→ Les premiers termes de C1 (méthane) à C4 (butane) sont gazeux à la température standard de 20°C . L'éther de pétrole est un mélange de composition variable d'hydrocarbures saturés dans lequel prédominent le pentane et l'hexane ; son point d'ébullition sous pression normale est de 20 à 50°C , voisin de celui de l'éther ordinaire de pharmacie $(C_2H_5)_2O$ (Eb = 35°C) , d'où le nom usuel d'éther de pétrole . Les ligroïnes (Eb = 60-120°C) sont constituées principalement d'hexane , d'heptane et d'octane . Les essences (Eb = 50 à 200°C) se composent d'alcane moyens linéaires et ramifiés de C8 à C12 . Le kérosène (Eb = 175 à 275) est un mélange d'alcane de C12 à C18 ; les dernières fractions volatiles constituent le gas-oil (Eb > 275°C) . Les lubrifiants ou huiles minérales, la paraffine , l'huile de vaseline , sont des constituants non volatils , liquides ou solides . Les termes les plus lourds forment le résidu ou brai utilisé pour la fabrication du goudron et de l'asphalte .

Au fur et à mesure qu'augmente le nombre total d'atomes de carbone et que s'allonge la chaîne carbonée principale , les ramifications peuvent se faire de plus en plus nombreuses et variées ; d'où l'existence d'isomères en nombre croissant . On peut théoriquement trouver :

- 2 isomères en C4 : le butane et l'isobutane ,
- 3 isomères en C5 ,
- 6 isomères en C6 ,
- 9 isomères en C7 ,
- 75 isomères en C15 ,
- 366319 en C20 ,
- 4,11 milliards environ d'isomères en C30 ; $4 \cdot 10^9$ en C30
- et , pour le jeu , 62.491.178.805.831 isomères en C40 .

→ Les alcanes sont caractérisés par une grande inertie chimique et manifestent peu d'affinité pour la plupart des réactifs usuels .

Ils constituent toutefois la matière première la plus importante utilisée dans les réactions de substitution radicalaires mises en oeuvre dans l'industrie pour l'élaboration des dérivés de la pétrochimie et la synthèse de nombreux produits . Ils sont utilisés comme source de chauffage et d'énergie grâce à leur réaction de combustion .

-I- REACTIONS DE SUBSTITUTIONS RADICALAIRES .

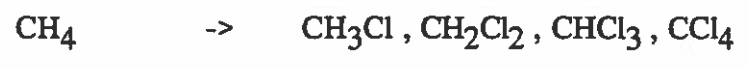
1°)- Halogénéation .

Elle se rapporte à la réaction avec le chlore et le brome ; le fluor est trop réactif et donne une réaction de combustion , et d'autre part l'iode est sans action .

La réaction

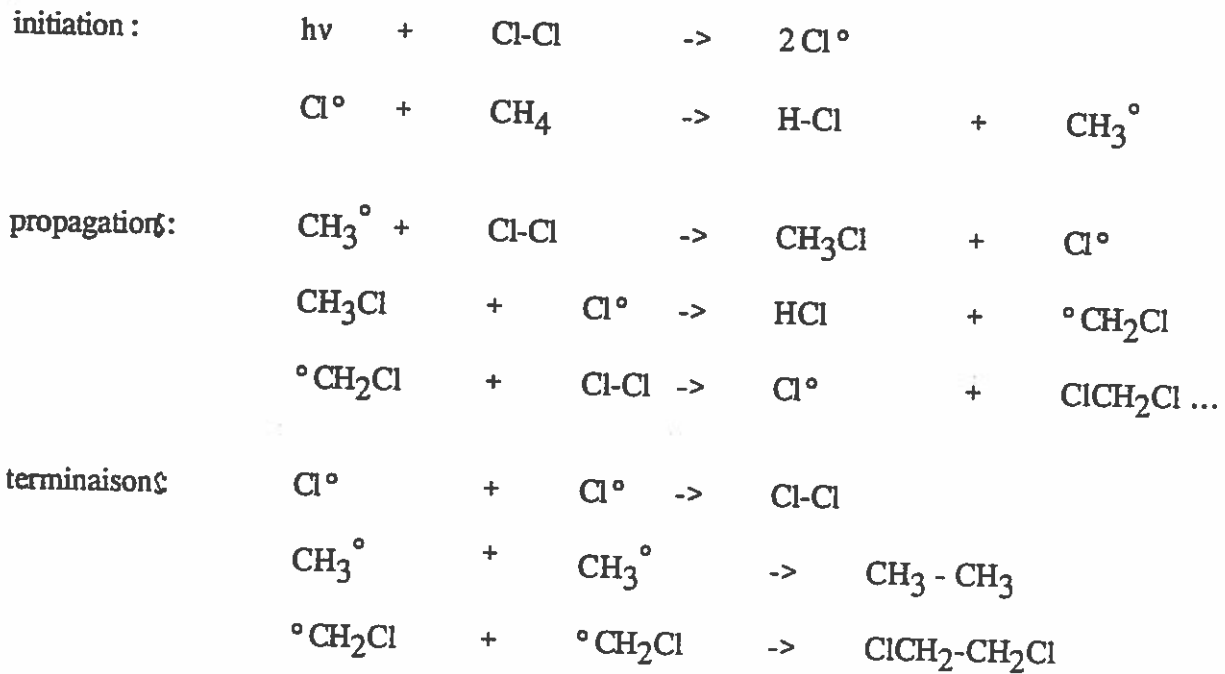


s'effectue à température assez élevée (au moins ambiante) et en présence de lumière visible ou UV . Selon les conditions , on peut substituer un ou plusieurs atomes d'hydrogène .



a)- mécanisme de la substitution radicalaire :

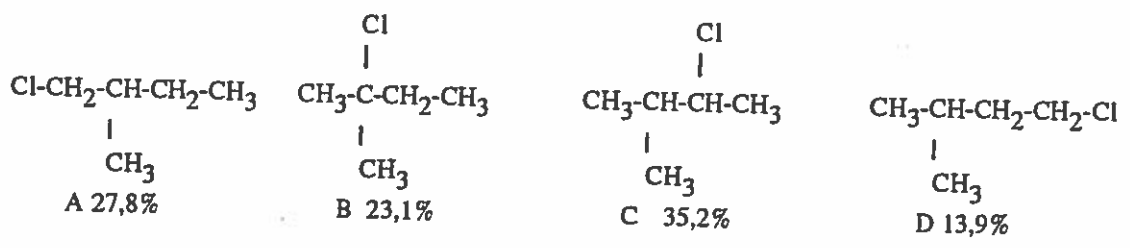
La réaction s'effectue en 3 phases :



Une molécule aussi simple que le méthane peut donc donner des produits très variés .

b)- réactivité relative des liaisons C-H.

Considérons la monochloration du 2-méthyl butane (isopentane) . La substitution peut avoir lieu sur chacun des carbones et fournir divers produits ; les résultats expérimentaux sont les suivants



Approche statistique : Si tous les atomes avaient même réactivité , on devrait avoir :

$$\begin{aligned} \text{A}\% &= 100 \cdot 6/12 = 50\% & \text{B}\% &= 100 \cdot 1/12 = 8,3\% \\ \text{C}\% &= 100 \cdot 2/12 = 16,7\% & \text{D}\% &= 100 \cdot 3/12 = 25\% \end{aligned}$$

Les résultats expérimentaux montrent que tous les atomes n'ont pas tous la même réactivité . Il apparaît que la substitution est proportionnellement plus facile sur un carbone 3aire , puis 2aire et enfin 1aire ; la substitution se fera toujours préférentiellement sur un atome de carbone tertiaire dont le radical correspondant est stabilisé par effet inductif .

Réactivité relative : Si on donne la vitesse 1 à la chloration d'un carbone primaire, on a :

3,8	secondaire
5	tertiaire

Si on donne la vitesse 1 à la bromation d'un carbone primaire, on a :

80	secondaire
1600	tertiaire

Il apparaît que la bromation est plus régiosélective que la chloration .

Réactivité pondérée : produit de la réactivité relative par le facteur statistique :

$$\text{somme des réactivités relatives} : 6 \times 1 + 1 \times 5 + 2 \times 3,8 + 3 \times 1 = 21,6$$

$$A\% = 100 \cdot 6/21,6 = 27,8\% \quad B\% = 100 \cdot 5/21,6 = 23,1\%$$

$$C\% = 100 \cdot 7,6/21,6 = 35,2\% \quad D\% = 100 \cdot 3/21,6 = 13,9\%$$

On obtient donc toujours des mélanges , la substitution s'effectuant toujours *relativement* mieux sur un atome de carbone tertiaire dont le radical correspondant est stabilisé par effet inductif .

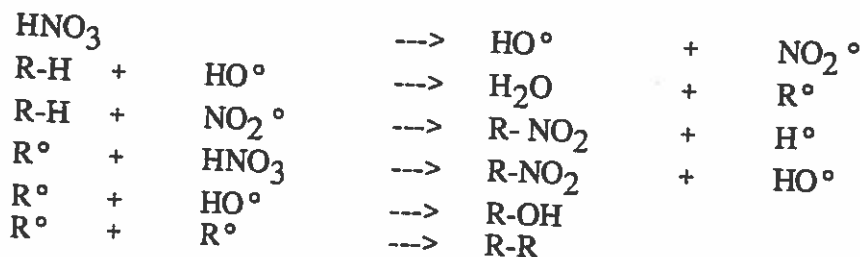
Ces produits de substitution sont des chlorures et bromures d'alkyle , et font partie de la famille des halogénures d'alkyle encore appelés *dérivés halogénés* .

Du point de vue de la nomenclature , les halogénures d'alkyle RX portent souvent des noms usuels , mais la nomenclature systématique a convenu de les considérer comme des halogéno-alcanes , dans lesquels l'halogène , substituant sur la chaîne carbonée , est désigné en préfixe :

F-CH ₂ -CHF ₂	1,1,2-trifluoroéthane
I-CH ₂ -CH=CH ₂	3-iodo-propène (iodure d'allyle)
Br-CH=CH ₂	bromo-éthène (bromure de vinyle)
CH ₃ -CHCl-CH ₃	2-chloro propane (chlorure d'isopropyle)
C ₆ H ₅ -CH ₂ -Cl	chloro-phényl méthane (chlorure de benzyle)
CHCl ₃	trichlorométhane (chloroforme)
CH ₂ Cl ₂	dichlorométhane (chlorure de méthylène)
HC-C-CH ₂ Br	3-bromo propyne (bromure de propargyle) .

2°)- Nitration .

Elle a lieu en phase vapeur ; la réaction peut être schématisée comme suit :



-II- COMBUSTION .



Dans un bec BUNSEN, la flamme bleue très chaude, du type de celle obtenue avec un chalumeau, dite flamme *oxydante*, correspond à une combustion complète effectuée en présence d'un excès d'oxygène (virole d'arrivée d'air totalement ouverte); le maximum de température (environ 600°C) est atteint au sommet du dard. Cette flamme sert à ramollir le verre pour le travailler, et ne doit donc pas être utilisée pour chauffer les liquides contenus dans des récipients de verre. La flamme jaune, dite flamme *éclairante* est beaucoup moins chaude et correspond à une combustion incomplète de l'hydrocarbure; sa coloration est due à la présence de particules de carbone en suspension qui se déposent en noir de fumée sur une paroi de verre ou de métal. La flamme intermédiaire bleue mais molle, dite flamme *chauffante*, correspond à une combustion complète de l'alcane faite dans les conditions quasi stœchiométriques; seule cette flamme doit être utilisée pour chauffer la vaisselle en verre, soit par contact direct soit à travers une grille qui permet de l'étaler et d'augmenter ainsi la surface de chauffe.