

Hydrocarbures

Hydrocarbures

- Alcanes
- Alcènes
- Alcynes
- Arènes

Les alcanes

I - Nomenclature

II - Propriétés physiques

III - Structure et réactivité

IV - Halogénéation des alcanes

V - Oxydation des alcanes

VI - Voies d'obtention des alcanes

I - Nomenclature

➤ Alcanes linéaires

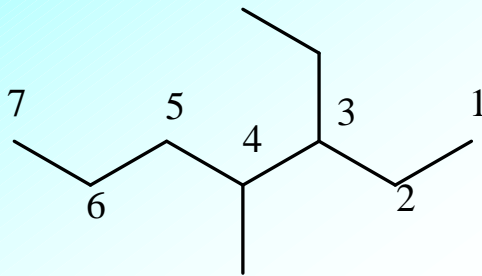
Formule brute C_nH_{2n+2}

Méthane	CH_4	Méthyle	CH_3-
Éthane	C_2H_6	Éthyle	C_2H_5-
Propane	C_3H_8	Propyle	C_3H_7-
Butane	C_4H_{10}	Butyle	C_4H_9-
Pentane	C_5H_{12}	Pentyle	$C_5H_{11}-$
Hexane	C_6H_{14}	Hexyle	$C_6H_{13}-$

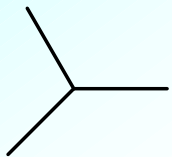
....

I - Nomenclature

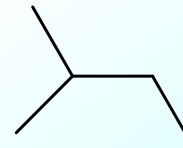
➤ Alcanes ramifiés



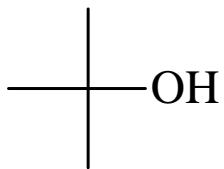
3-éthyl-4-méthyl-heptane



isobutane



isopentane

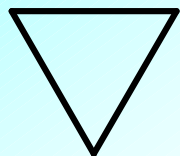


tertiobutyle
tertiobutanol

I - Nomenclature

➤ Alcanes cycliques

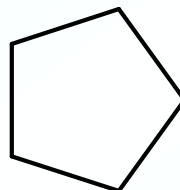
Formule brute C_nH_{2n}



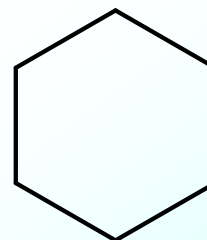
Cyclopropane
 $\alpha = 60^\circ$



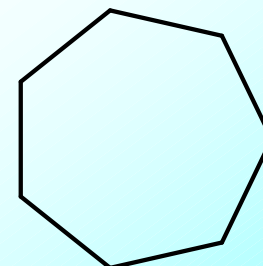
Cyclobutane
 $\alpha = 90^\circ$



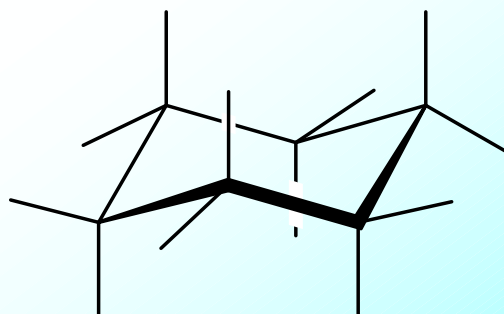
Cyclopentane
 $\alpha = 108^\circ$



Cyclohexane
 $\alpha = 120^\circ$



Cycloheptane
 $\alpha = 128^\circ$

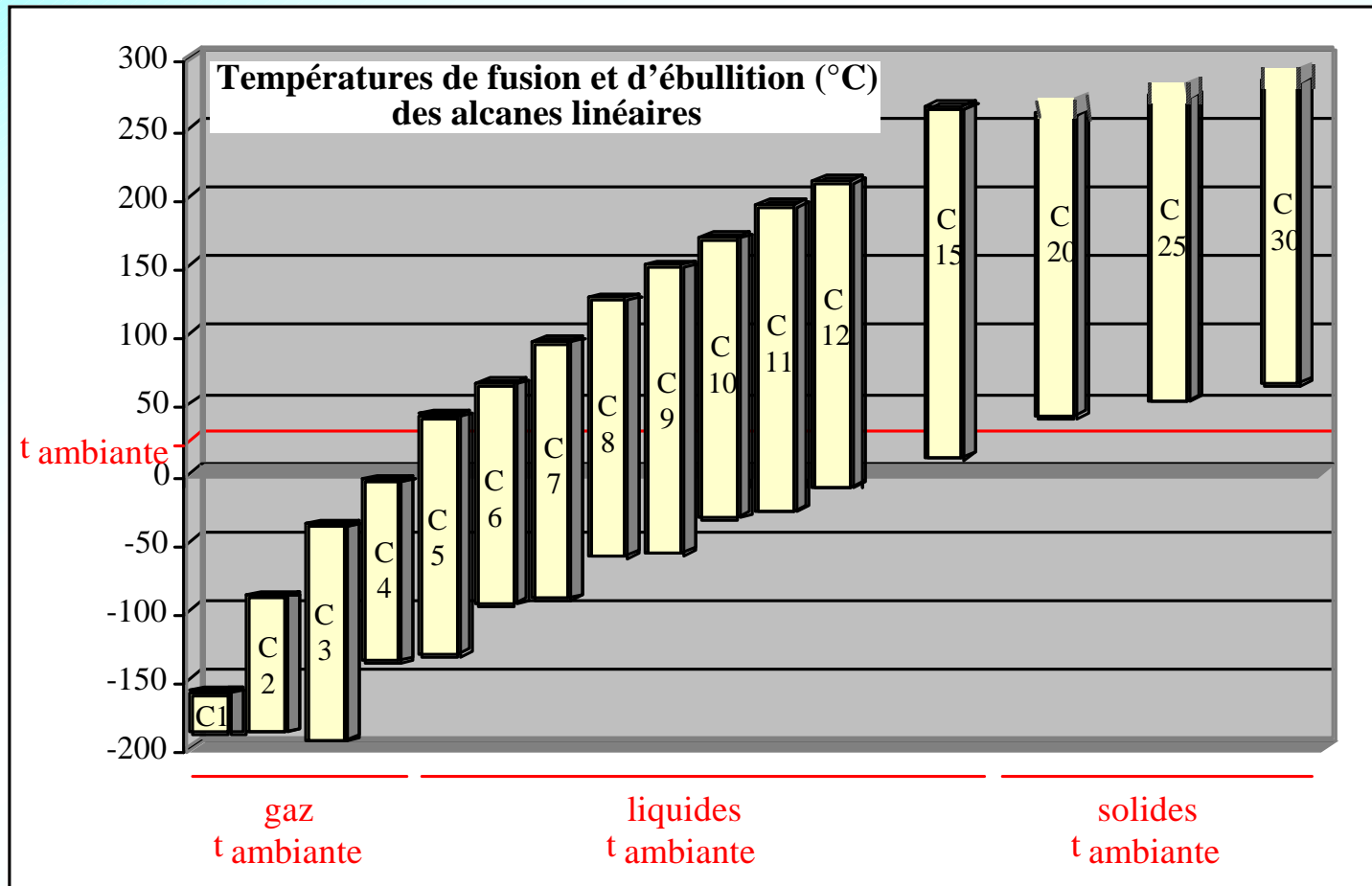


II - Propriétés physiques

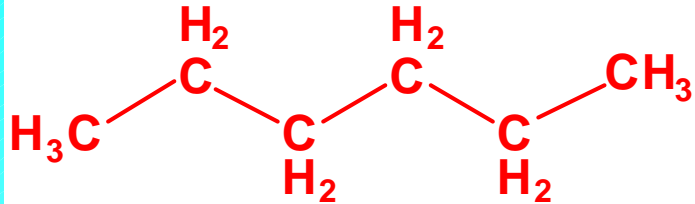
C_1 à C_4 : gaz

C_5 à C_{17} : liquide

Nbre de C $>$ à C_{17} : solide

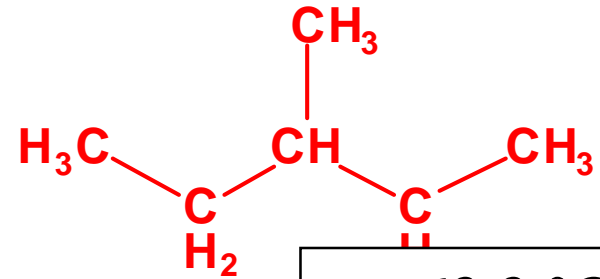


II - Propriétés physiques



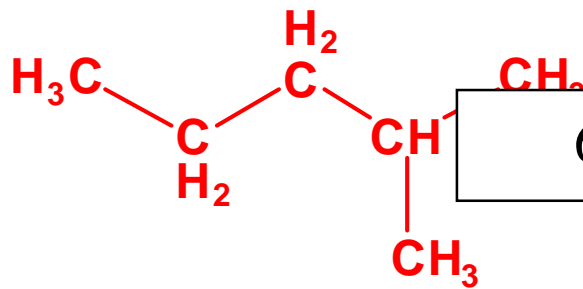
hexane linéaire ou

69 °C



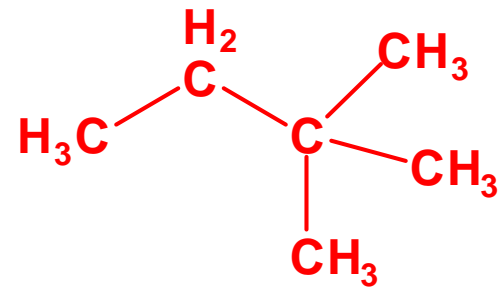
3-méthylpentane

63,3 °C



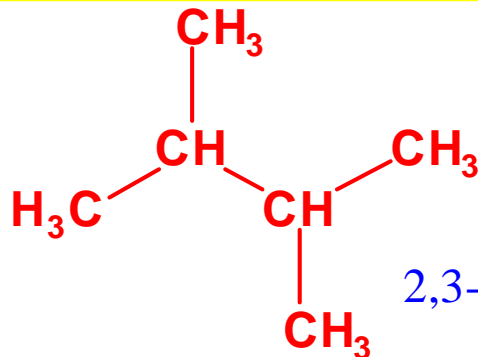
2-méthylpentane ou isohexane

60,3 °C



2,2-diméthylbutane ou néohexane

49,7 °C

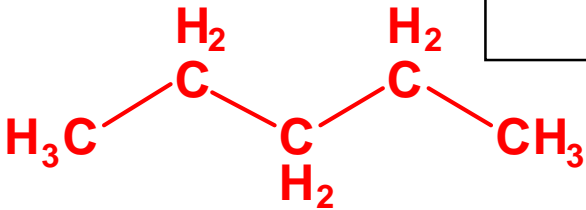


2,3-diméthylbutane ou diisopropa

58 °C

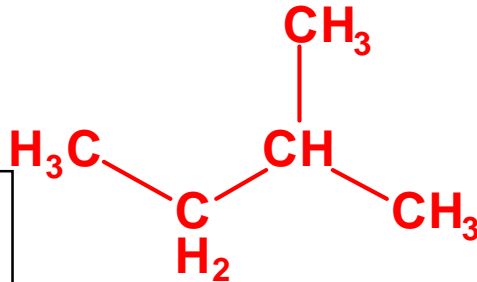
II - Propriétés physiques

36 °C



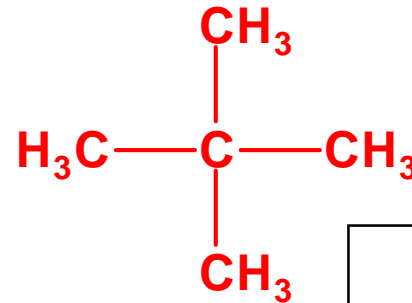
pentane linéaire ou n-pentane

27,8 °C



2-méthylbutane ou isopentane

2,2-diméthylpropane ou néopentane



9,5 °C

II - Propriétés physiques

$C_1 - C_4$	gaz naturel
$C_5 - C_6$	éther de pétrole
$C_6 - C_7$	naphta léger
$C_6 - C_{12}$	essence
$C_{12} - C_{18}$	kérosène
$> C_{18}$	gasoil, lubrifiants, cires, asphaltes

III - Structure et réactivité

- ☞ C : hybridation sp^3
 - ☞ Liaisons C-C et C-H : liaisons fortes
 - ☞ Liaisons C-H peu polarisées
- ⇒ grande inertie chimique

Seules réactions possibles : Réactions de substitution

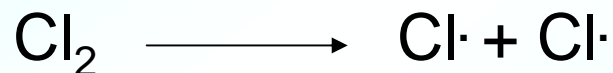
- Réactions radicalaires - Réactions d'halogénéation
- Réactions d'oxydation

IV - Halogénéation des alcanes

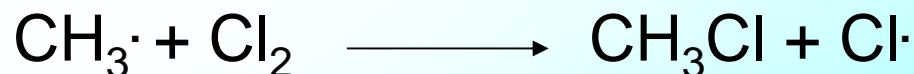
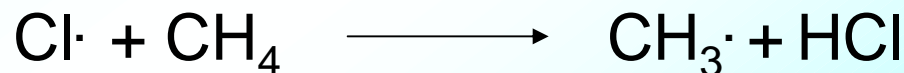
Avec Cl_2 ou Br_2 , mécanisme radicalaire

Cas du méthane

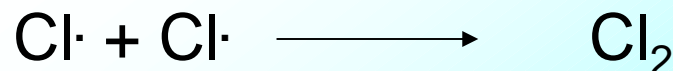
Initiation : déclenchée par la lumière ou la chaleur



Propagation :

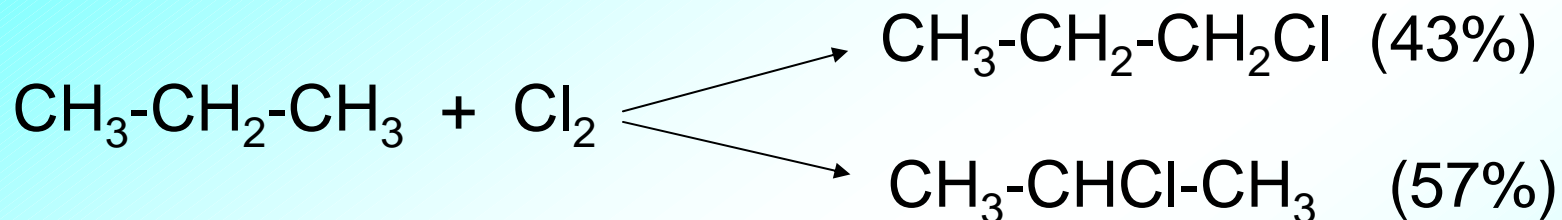


Terminaison :

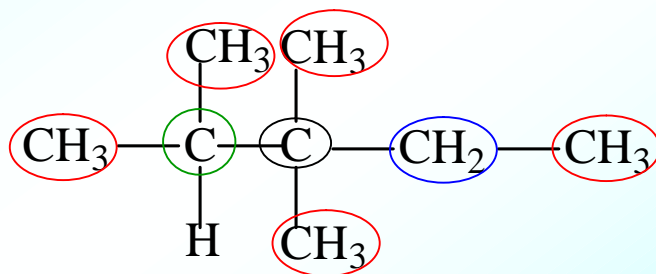


IV - Halogénéation des alcanes

Alcanes supérieurs



Stabilité $\text{C}^\bullet_{\text{tertiaire}} > \text{C}^\bullet_{\text{secondaire}} > \text{C}^\bullet_{\text{primaire}}$

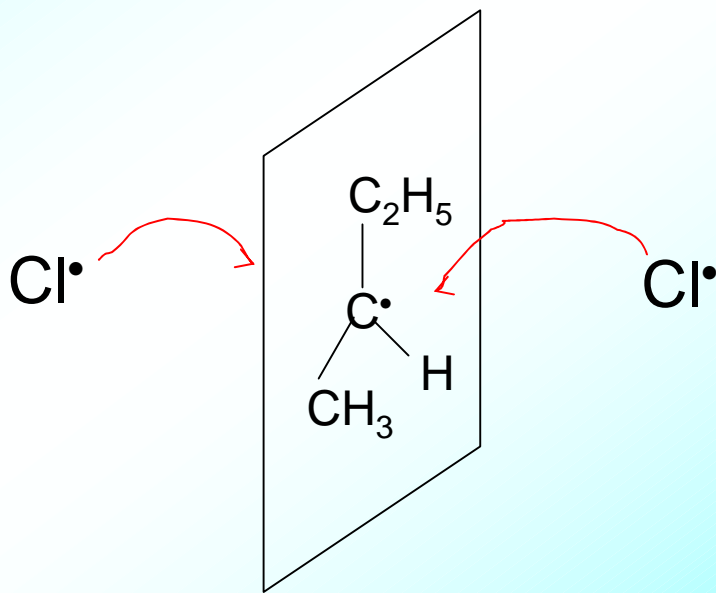
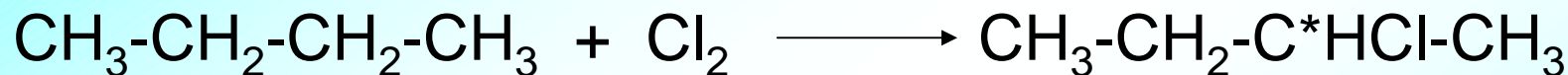


C primaire
C secondaire
C tertiaire
C quaternaire

IV - Halogénéation des alcanes

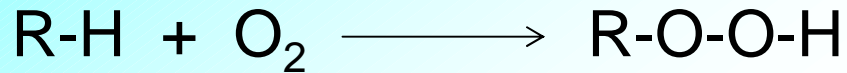
Alcanes supérieurs

Si formation de molécule chirale : \Rightarrow mélange racémique

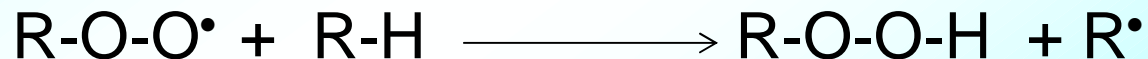
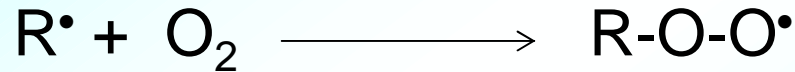


V - Oxydation des alcanes

Oxydation ménagée



Mécanisme radicalaire :



V - Oxydation des alcanes

Combustion



Intérêt énergétique $\Delta H^\circ = - 50 \text{ kJ/g}$

$\text{CH}_4 = 16 \text{ g/mol.} \quad \Rightarrow \quad \Delta H^\circ = - 800 \text{ kJ/mol.}$



83 679 L_{air} par heure



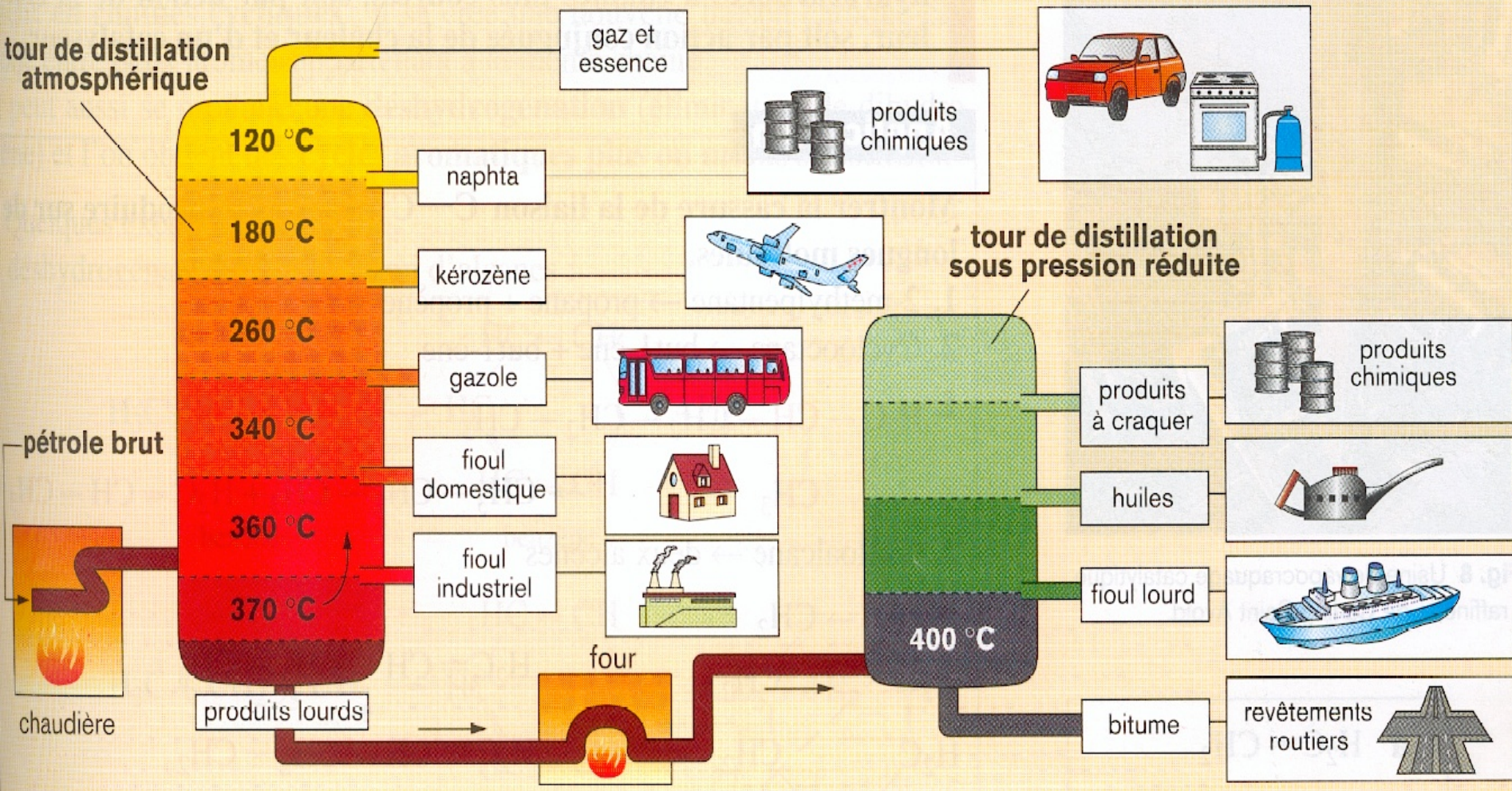
- 6 litres au 100 km
- 130 km.heure⁻¹
- C₈H₁₈ : 114 g.mol⁻¹, ρ = 0,8 kg.L⁻¹
- à 25°C, 1 mol de gaz = 24,46 L

83,7 m³ d'air par heure

148,2 g de CO₂ par km

VI - Préparation des alcanes

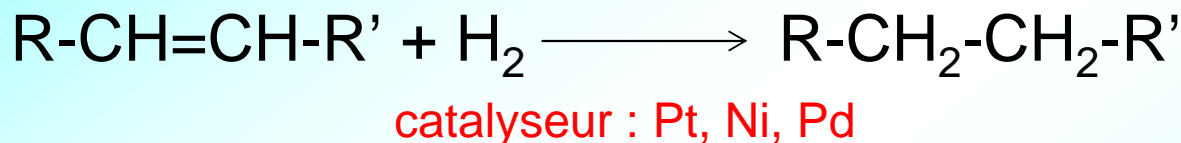
Pétrochimie



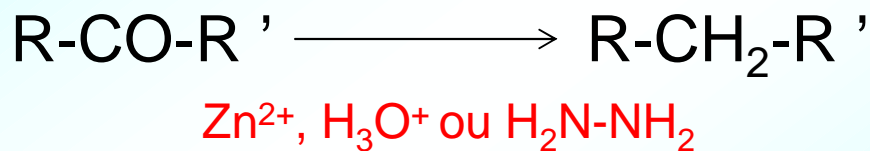
VI - Préparation des alcanes

Addition sur une double liaison

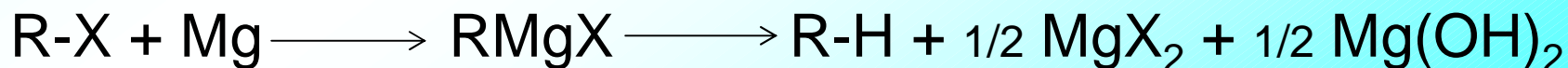
- Hydrogénation des alcènes

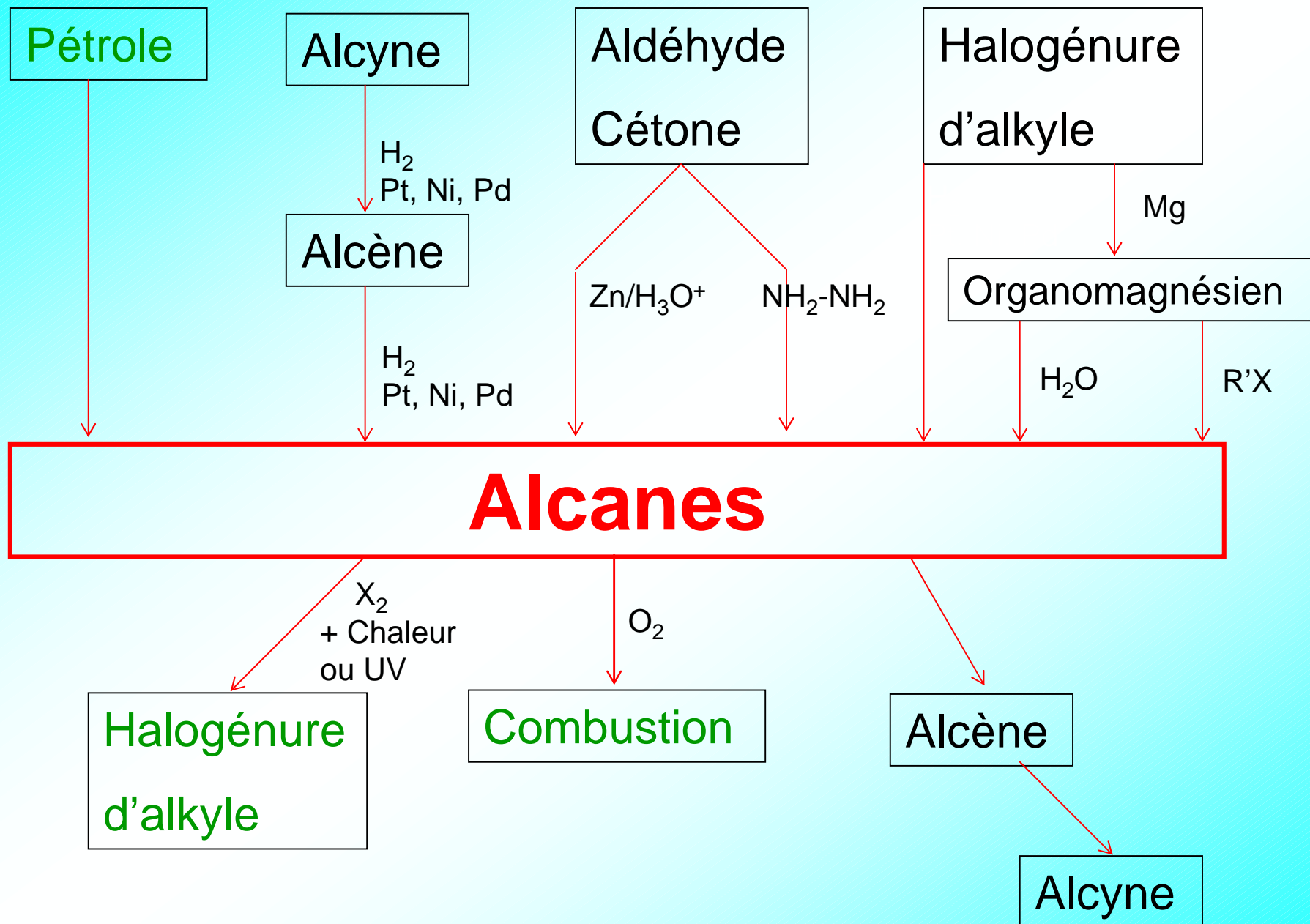


- Hydrogénation des dérivés carbonylés



Disparition d'un groupement fonctionnel





Les alcènes

- I - Nomenclature
- II - Propriétés physiques
- III - Structure et réactivité
- IV - Réactions d'addition
- V - Réactions d'oxydation
- VI - Préparation
- VII - Réactivité des diènes

I - Nomenclature

1. Linéaires

Monoéthyléniques ou **Alcènes** ou oléfines

Formule générale $C_n H_{2n}$

Ethylène (éthène)	$C_2 H_4$ ou $CH_2=CH_2$
Propylène (propène)	$C_3 H_6$ ou $CH_3-CH=CH_2$
Butyl-2-ène (but-2-ène)	$C_4 H_8$ ou $CH_3-CH=CH-CH_3$
Butyl-1-ène (but-1-ène)	$C_4 H_8$ ou $CH_3-CH_2-CH=CH_2$
Pent-1-ène	$C_5 H_{10}$ ou $CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2$
Pent-2-ène	$C_5 H_{10}$ ou $CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3$

2-méthyl-pent-2-ène

La chaîne principale doit
contenir la double liaison

I - Nomenclature

Diéthyléniques ou dioléfines

Formule générale $C_n H_{2n-2}$

Buta-1,3-diène $C_4 H_6$ ou



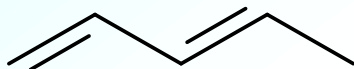
Penta-1,3-diène $C_5 H_8$ ou



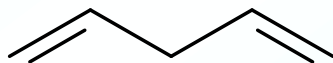
Penta-1,4-diène $C_5 H_8$ ou



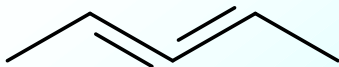
.....



Diène conjugué



Diène non conjugué



Diène cumulé

I - Nomenclature

2. Cycliques

Cycloalcènes ou cyclènes

Formule générale $C_n H_{2n-2}$

Cyclobutène (cyclobut-1-ène) $C_4 H_6$

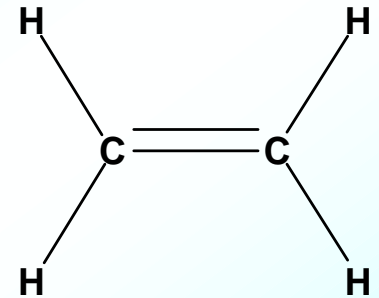
Cyclopentène (cyclopent-1-ène) $C_5 H_8$

Cyclohexène (cyclohex-1-ène) $C_6 H_{10}$

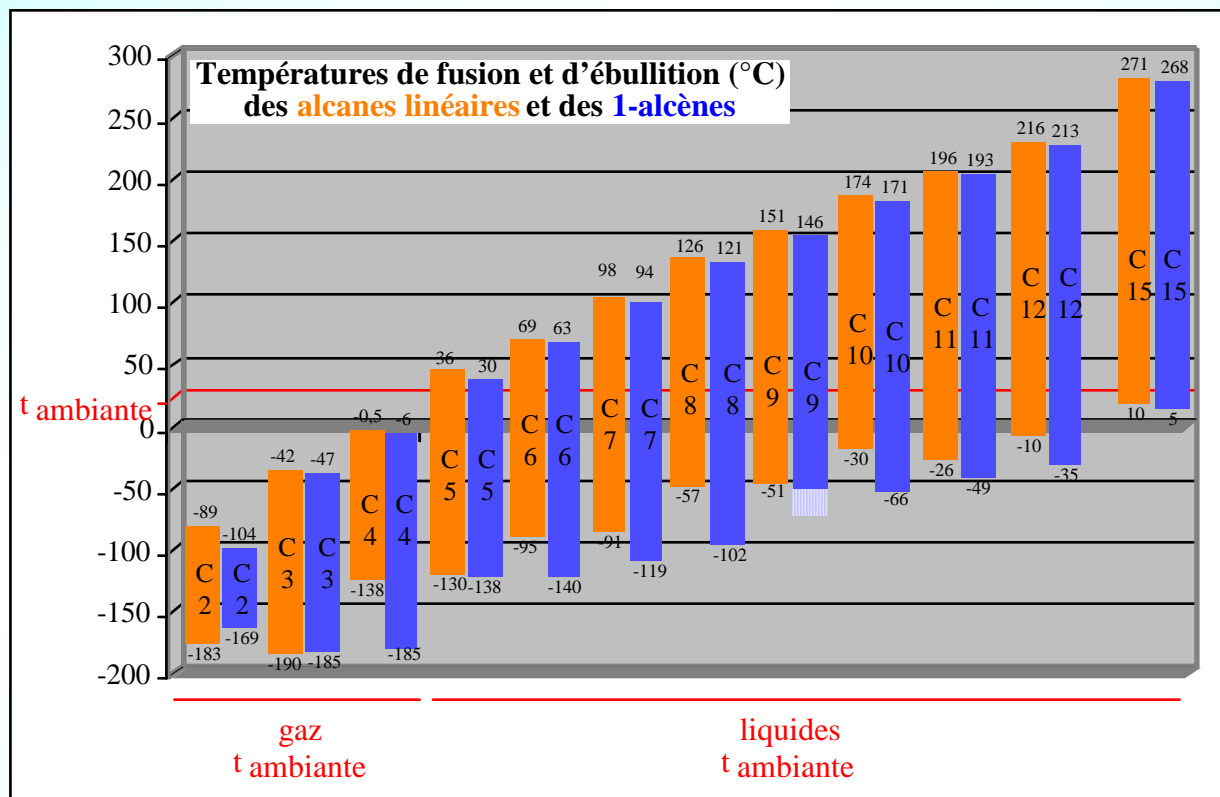
.....

II – Propriétés physiques

- C_1 - C_4 gaz à 20 °C
- C_5 - C_{16} liquide à 20 °C
- $> C_{17}$ solide à 20 °C



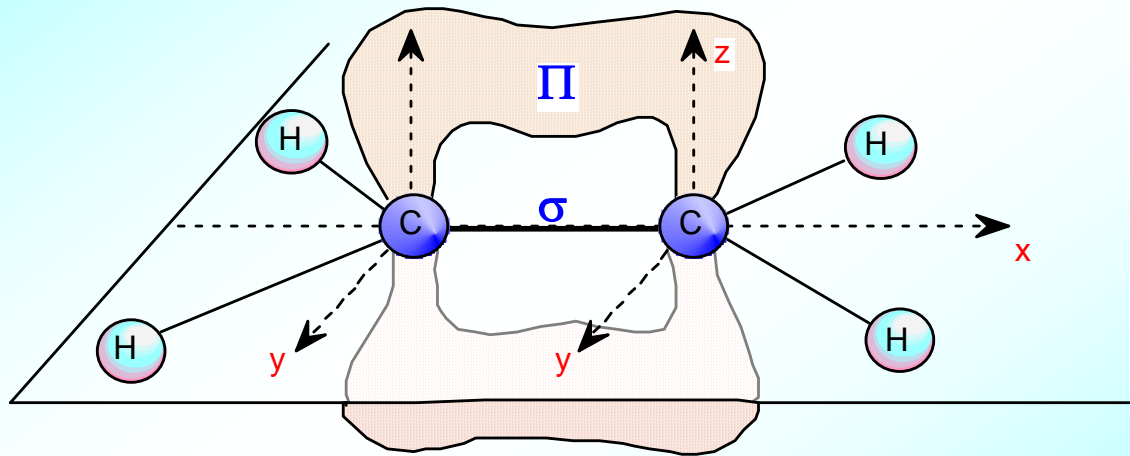
$t_{liq} -169^{\circ}C$, $t_{eb} -104^{\circ}C$



III – Structure et réactivité

C : hybridation sp^2

- 1 liaison σ (recouvrement axial de 2 orbitales hybrides)
- 1 liaison π (recouvrement latéral de 2 orbitales p non hybridées)



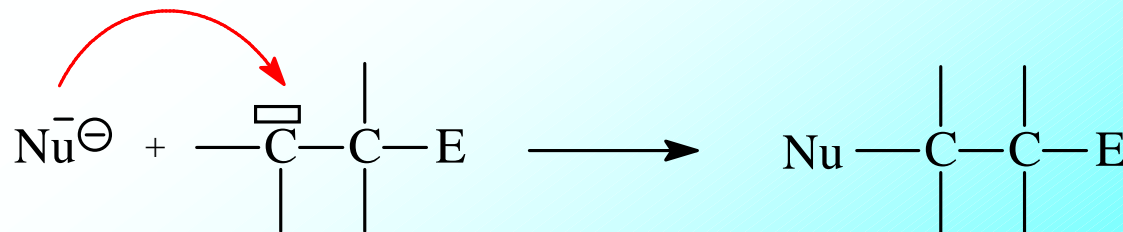
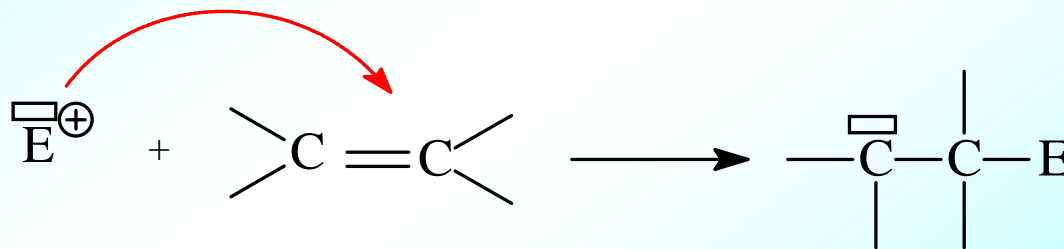
- liaison σ : 400 kJ/mol.
- liaison π : 200 kJ/mol.

III – Structure et réactivité

Réactivité :

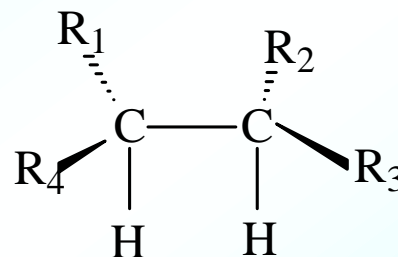
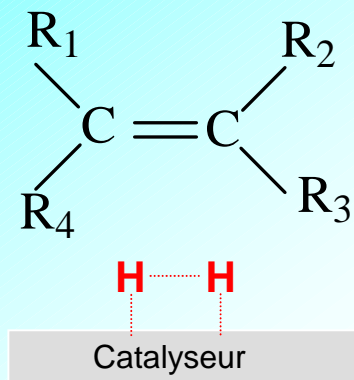
➤ **Caractère insaturé** \Rightarrow réactions d'addition et d'oxydation

➤ **Caractère nucléophile** \Rightarrow réactions d'addition électrophile



IV - réactions d'addition

Dihydrogénation



Catalyseur métallique : Ni de Raney, platine, palladium

Température ambiante , sous pression de dihydrogène

⇒ **addition du même côté de la double liaison**

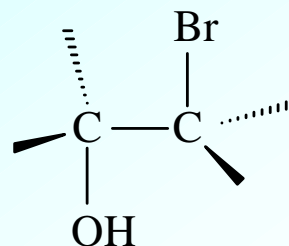
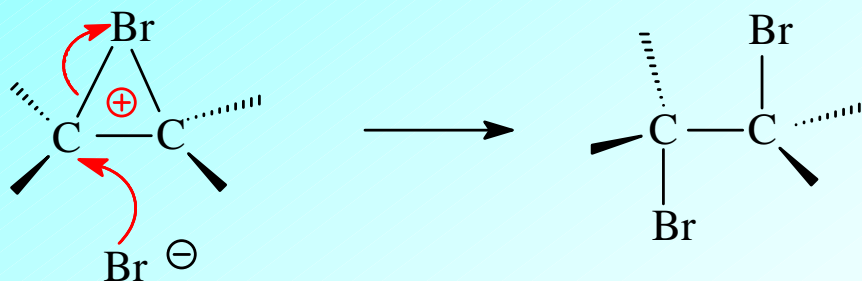
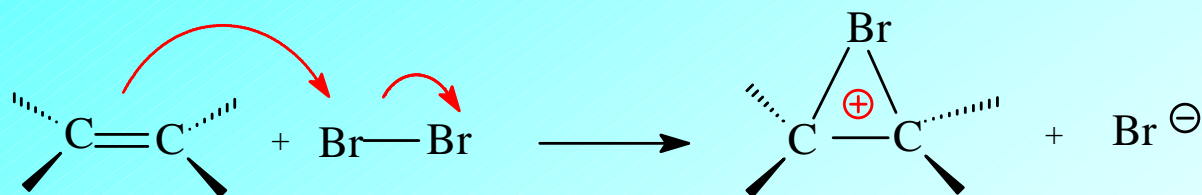
☞ Utilisations :

- Détermination du nombre de double liaisons
- Hydrogénation des huiles (fabrication de la margarine)
- Réduction stéréosélective des éthyléniques

IV - réactions d'addition

Addition des : • dihalogènes (Br_2)

• acides hypohalogéneux (Br-OH)



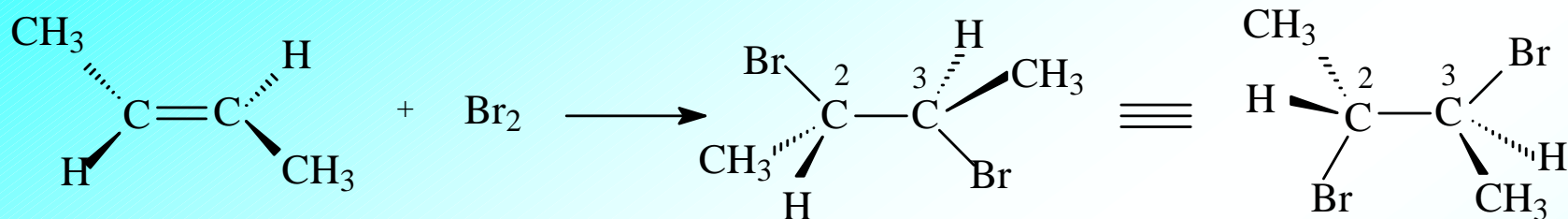
bromhydrine

IV - réactions d 'addition

Les 2 Br sont en position anti-périplanaire

Addition sur isomère E \Rightarrow forme méso

Addition sur isomère Z \Rightarrow 2 diastéréoisomères R et S
mélange racémique

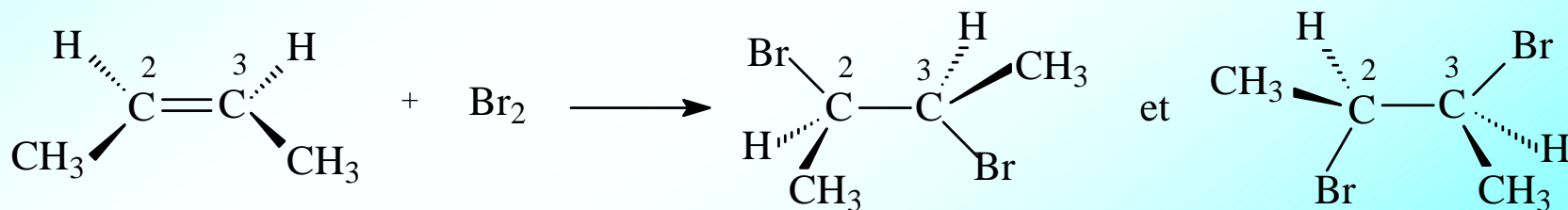


(E)-but-2-ène

2S,3R

2R,3S

2,3-dibromobutane méso
(inactif et indédoublable)



(Z)-but-2-ène

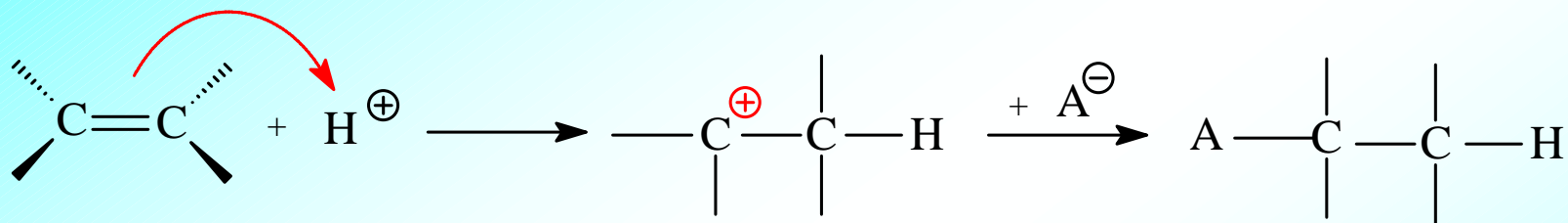
2R,3R

2S,3S

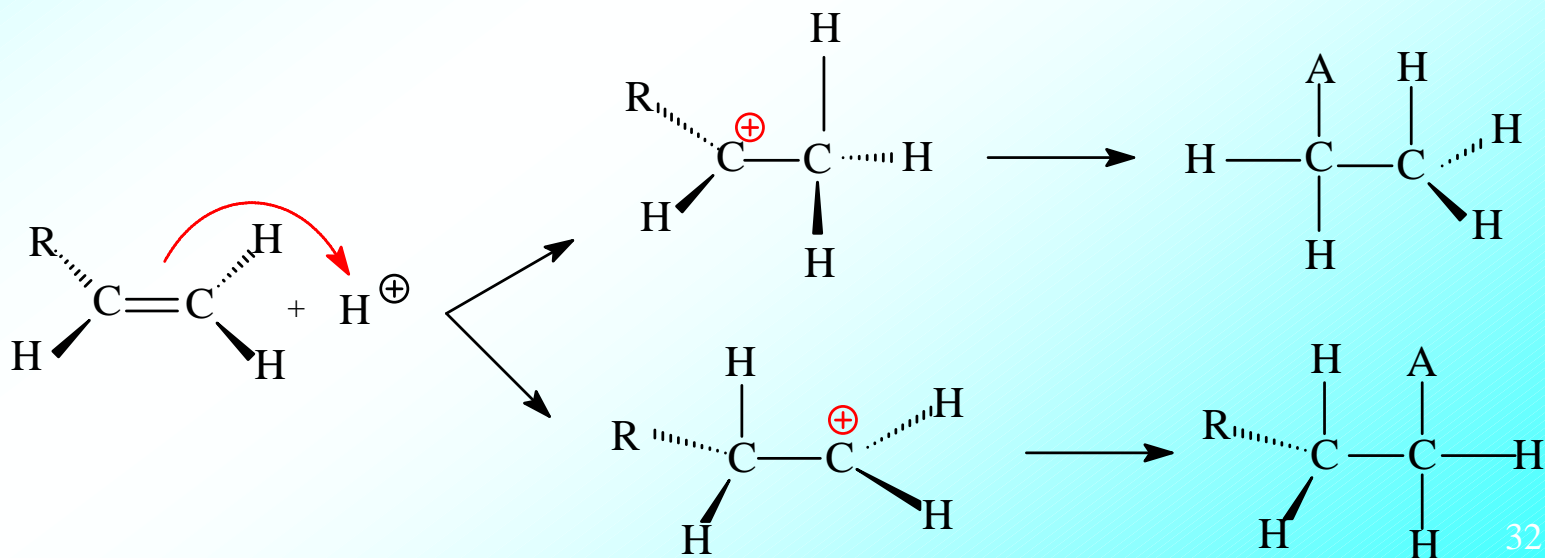
2,3-dibromobutane racémique
(inactif mais dédoublable en énantiomères actifs)

IV - réactions d'addition

Addition électrophile : HX , H_2O , ROH , RCOOH



A^- : anion associé à H^+



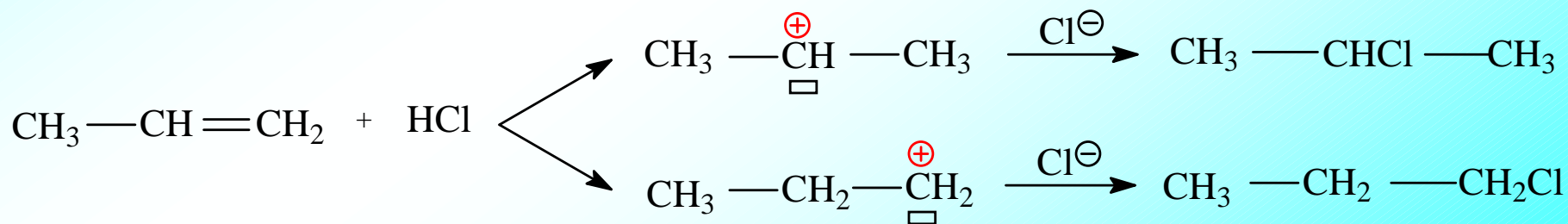
IV - réactions d 'addition

Addition électrophile : HX , H_2O , ROH , RCOOH

Règle semi-empirique de Markovnikov (1870)

L'hydrogène du composé $\text{H}^{\delta+}\text{-A}^{\delta-}$ se fixe sur le carbone le plus hydrogéné

Règle de Markovnikov : Lorsqu 'une addition électrophile sur un alcène peut conduire à 2 régio-isomères, le produit majoritaire est issu du carbocation le plus stable



IV - réactions d 'addition

Addition électrophile : HX , H_2O , ROH , RCOOH

Règle de Markovnikov : Lorsqu 'une addition électrophile sur un alcène peut conduire à 2 régio-isomères, le produit majoritaire est issu du carbocation le plus stable

☞ Addition non stéréochimique : carbocation plan \Rightarrow attaque par A^- d 'un côté ou de l 'autre du plan du carbocation

H-X : halogénure d 'alkyle

H-OH : alcool (réaction en milieu acide pour générer le carbocation)

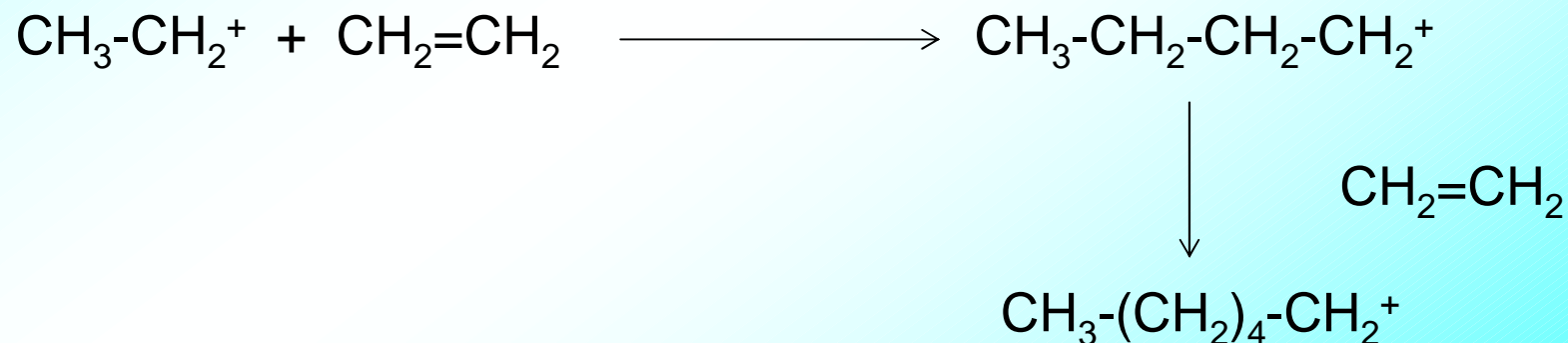
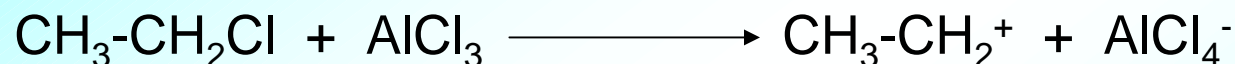
RO-H : éther

RCOO-H : ester

IV - réactions d 'addition

Polymérisation

Tous les réactifs électrophiles peuvent réagir sur les alcènes et en particulier les carbocations



IV - réactions d 'addition

Polymérisation

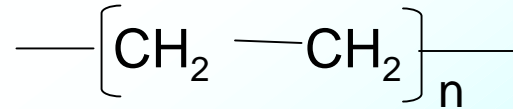
Classement des PE en fonction de leur densité



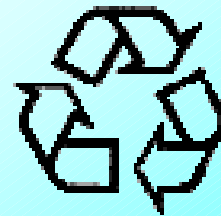
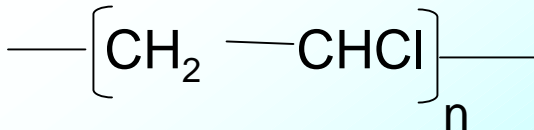
HDPE



LDPE



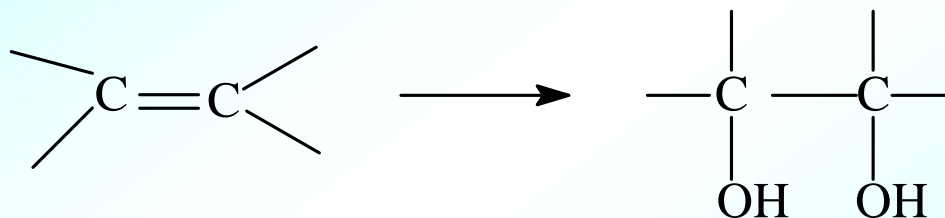
PVC



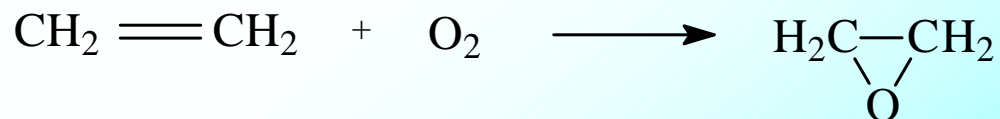
V - Réactions d'oxydation

➤ Sans rupture de la double liaison

- Par des oxydants doux : KMnO_4 milieu neutre \Rightarrow diols



- Avec O_2 et catalyseur Ag \Rightarrow époxyde

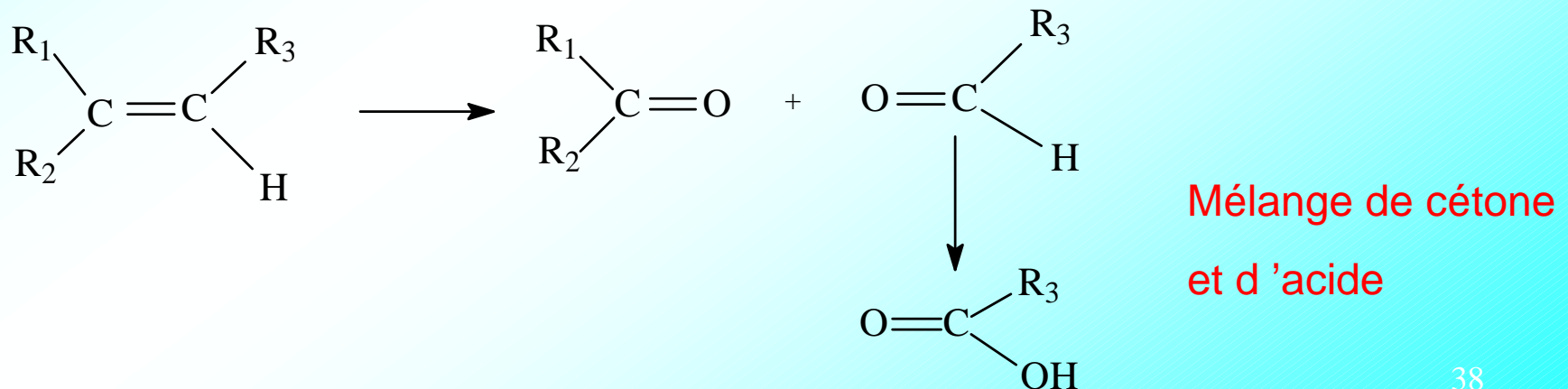
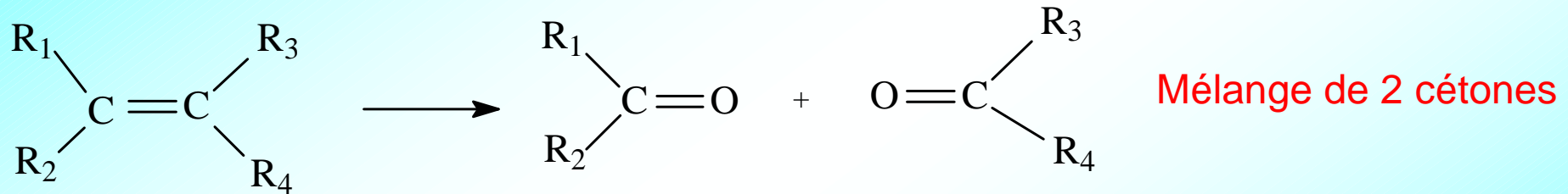


Oxyde d'éthylène, intermédiaire pour la synthèse de nombreux composés

V - Réactions d'oxydation

➤ Avec rupture de la double liaison

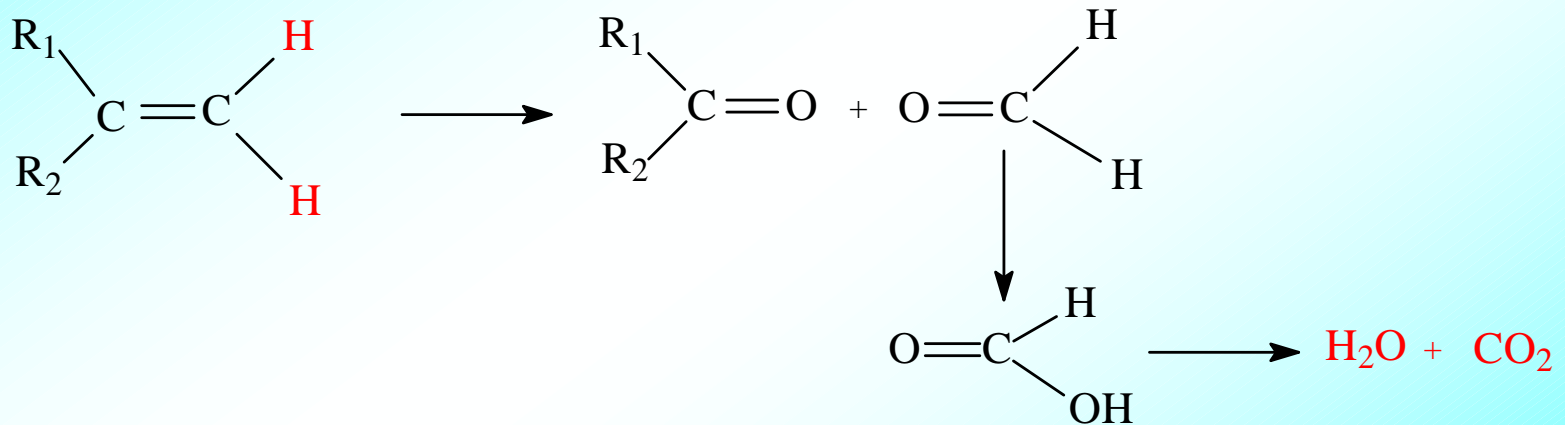
Par des oxydants forts : KMnO_4 , à chaud, milieu acide
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3



V - Réactions d'oxydation

➤ Avec rupture de la double liaison

Par des oxydants forts

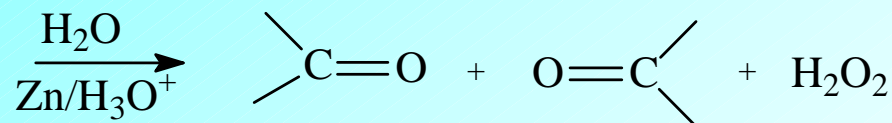
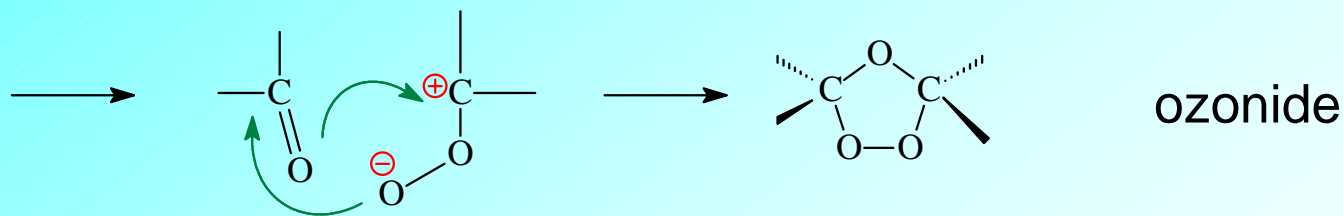
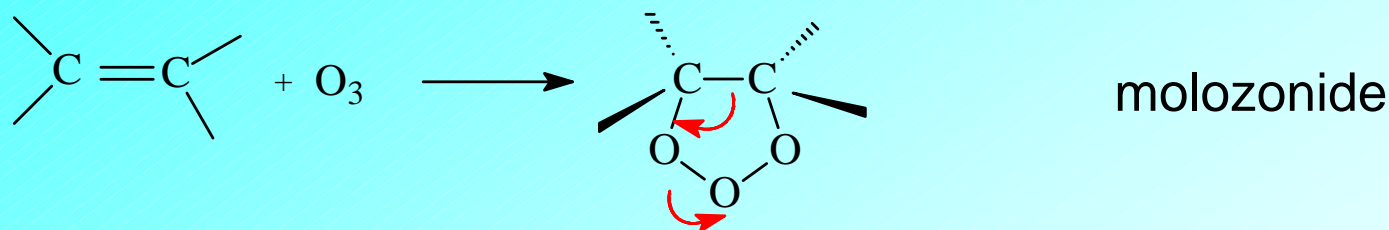


Dégagement de CO_2 caractérise la double liaison en bout de chaîne

V - Réactions d'oxydation

➤ Avec rupture de la double liaison

Par l'ozone : O_3 $\langle O=\overset{+}{O}-\overset{-}{O} \rangle$

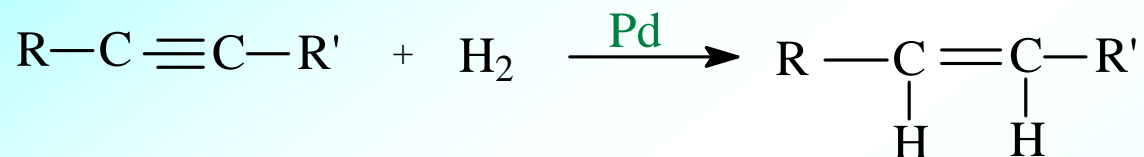


Zn décompose H_2O_2 au fur et à mesure de sa formation. Pas d'oxydation de l'aldéhyde

VI - Préparations des alcènes

➤ A partir du pétrole par vapocraquage

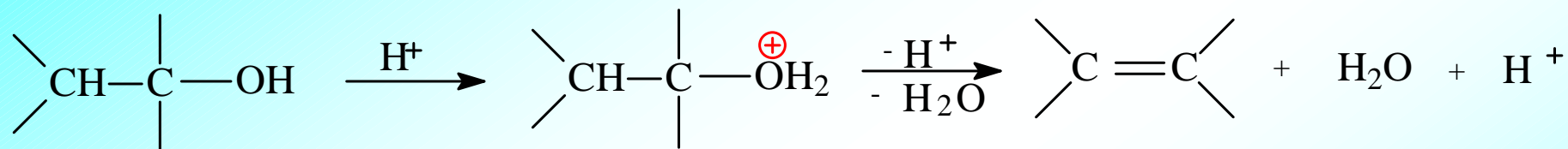
➤ Hydrogénation des alcynes



- Catalyseur pas trop actif pour s'arrêter à l'alcène
- Réaction stéréosélective, addition cis de l'hydrogène
- Toujours l'isomère Z

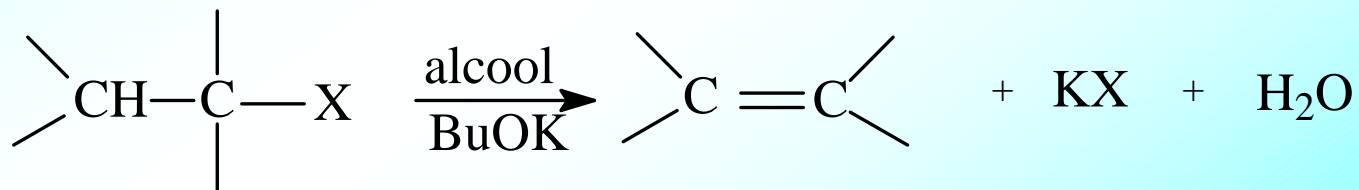
VI - Préparations des alcènes

➤ Déshydratation des alcools



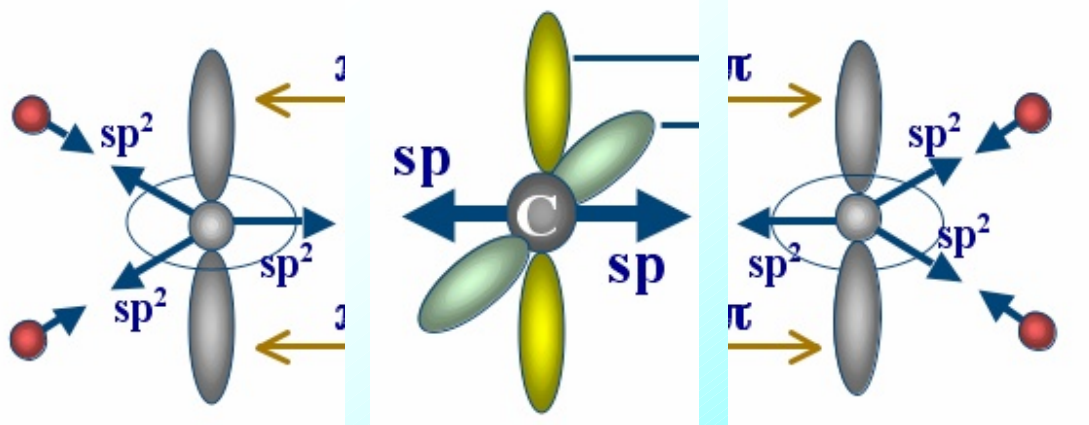
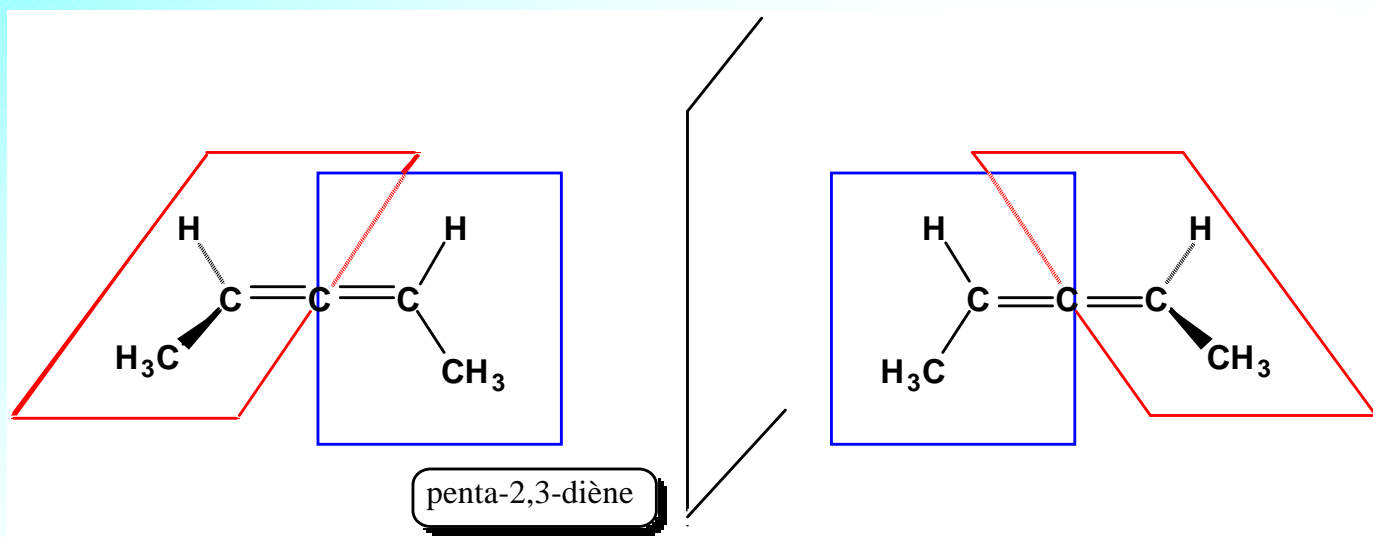
Lorsque 2 alcènes sont possibles, l'alcène le plus substitué est majoritaire (règle de Zaïtsev)

➤ A partir des dérivés halogénés



VII - Réactivité des diènes

Diènes cumulés



VII - Réactivité des diènes

Diènes non conjugués

Les 2 liaisons réagissent de manière indépendante

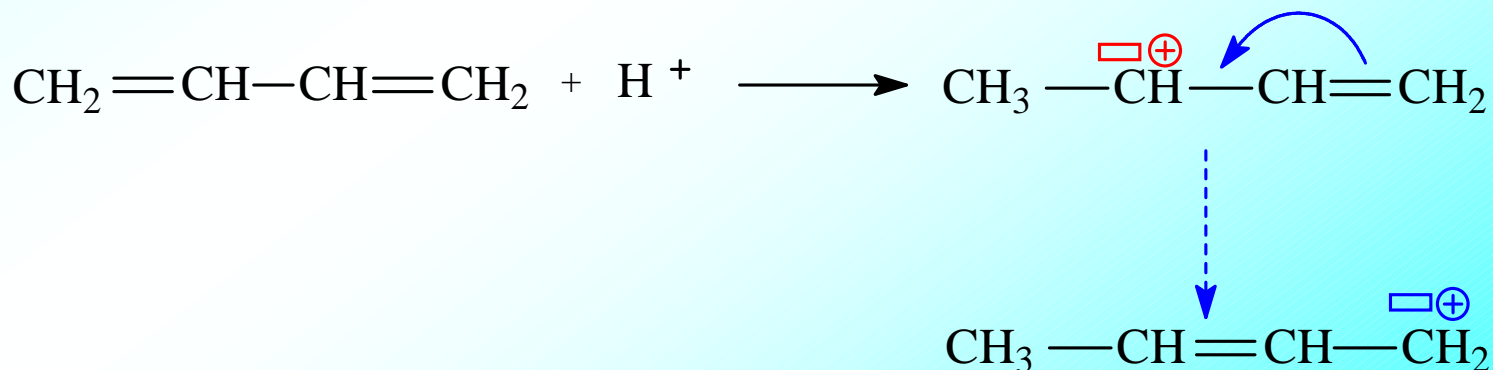
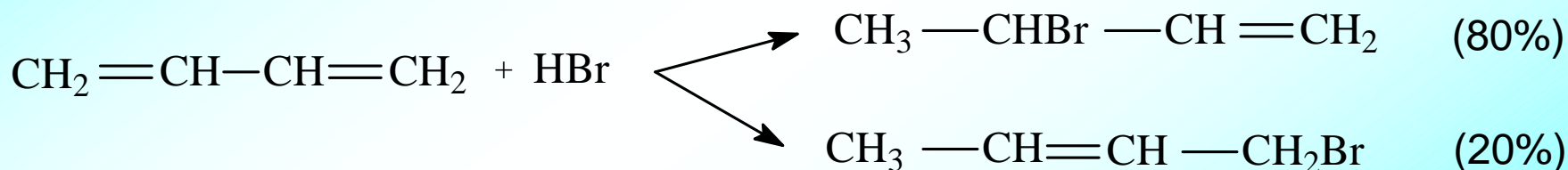
VII - Réactivité des diènes

Diènes conjugués



Possibilité de délocalisation des e^-

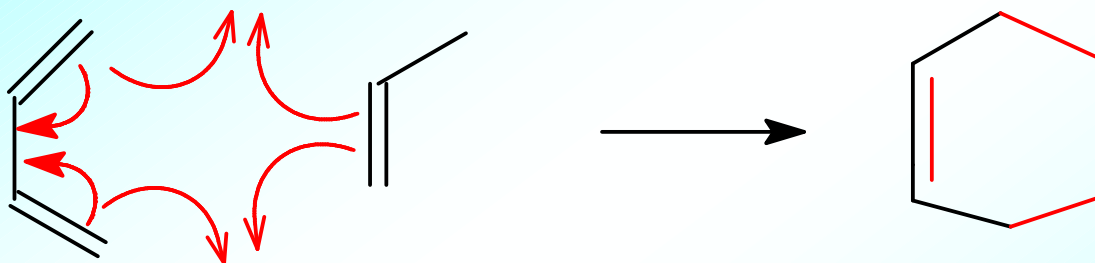
👉 Additions électrophiles



VII - Réactivité des diènes

Diènes conjugués

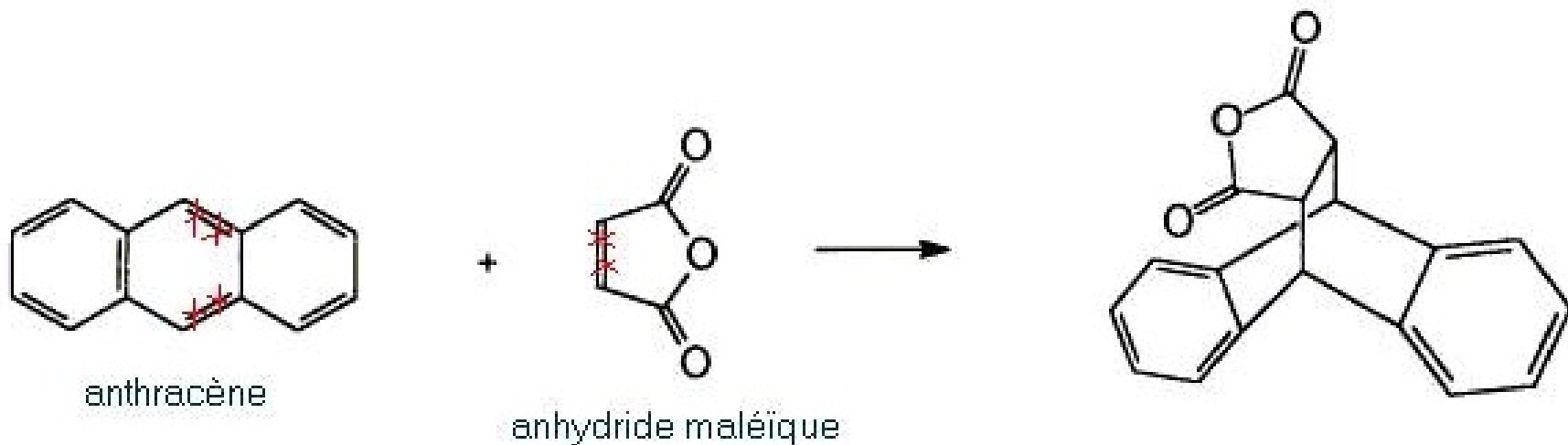
👉 Réaction de Diels et Alder



Les liaisons σ et π réagissent simultanément

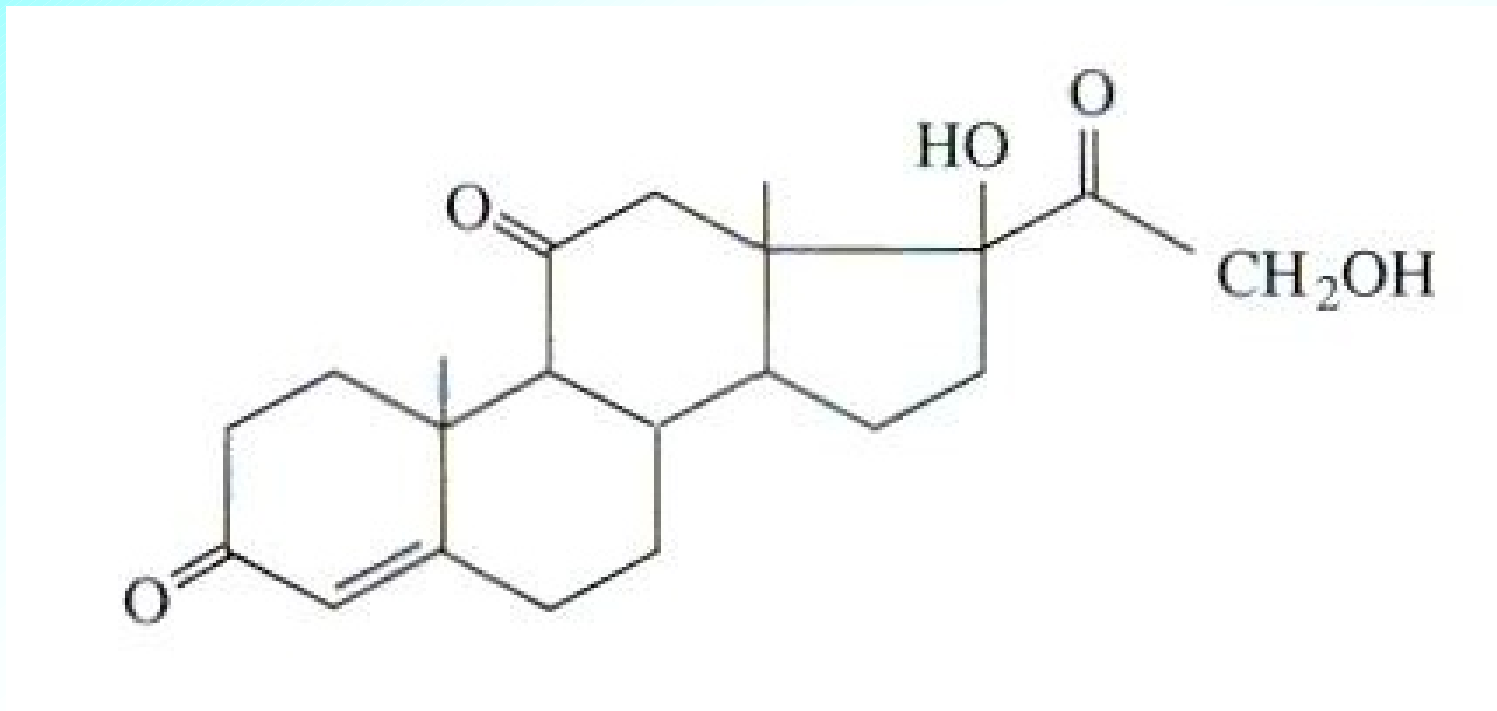
VII - Réactivité des diènes

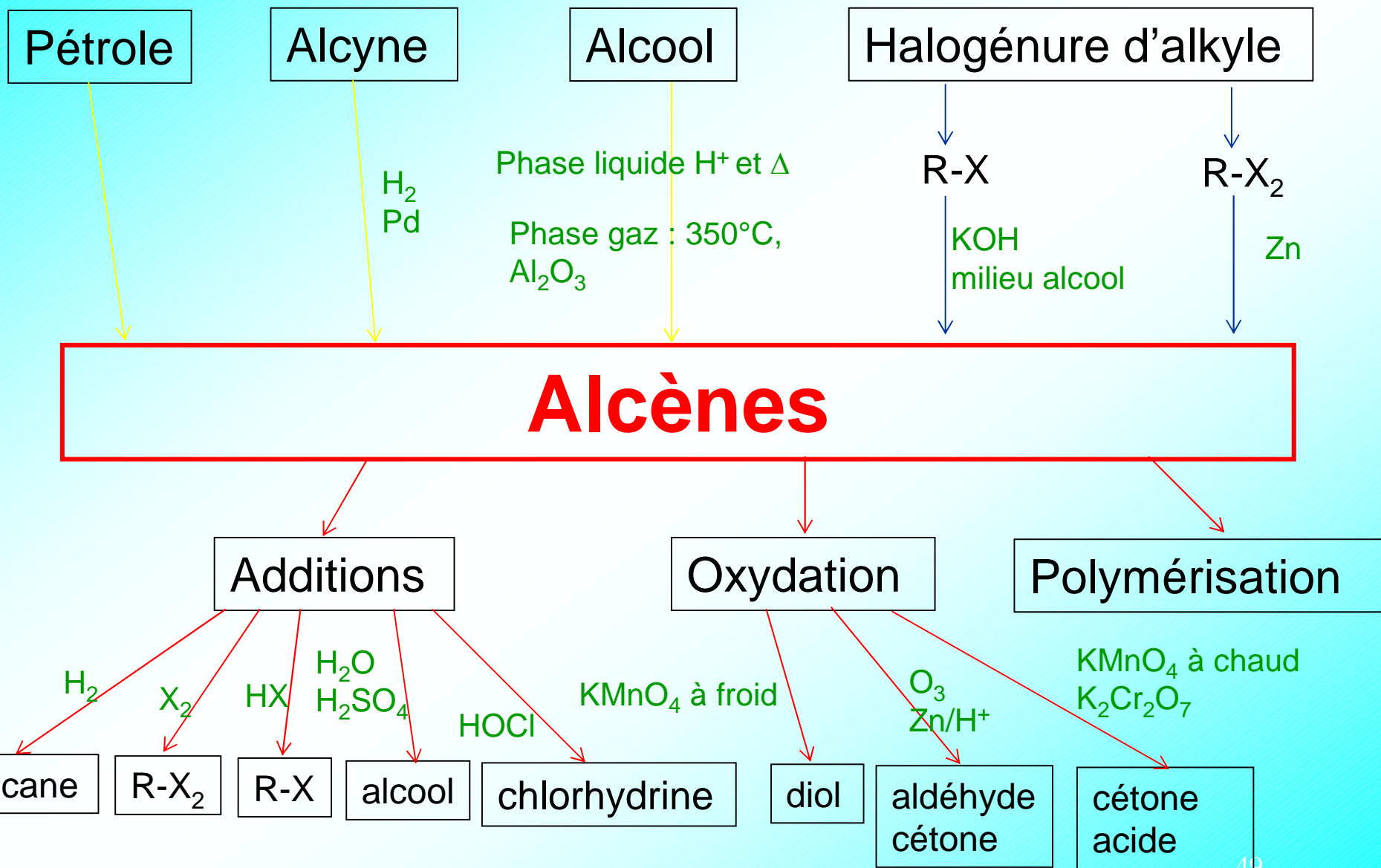
Diènes conjugués



VII - Réactivité des diènes

Diènes conjugués





Les alcynes

Formule brute : C_nH_{2n-2}

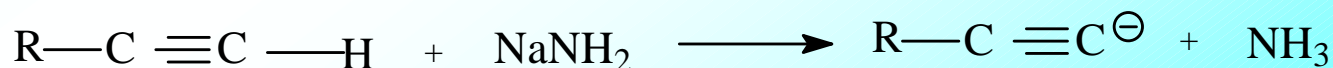
Nomenclature : dérivée des alcanes suffixe **yne**

Structure : C hybridation sp

Réactivité : + réactifs que les alcènes mais même type de réaction

⇒ réactions d'additions électrophiles et réactions d'oxydation

Alcynes vrais : $R-C \equiv C-H$



Ion alcynure = réactif nucléophile