

Les alcanes

On se retrouve aujourd'hui pour un petit cours tout simple et cool : les alcanes !

1. Les alcanes

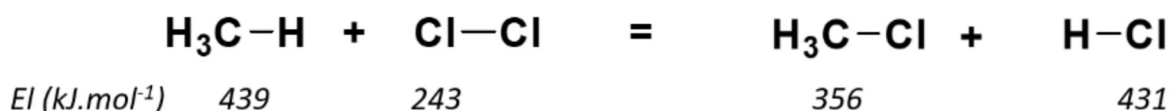
Les alcanes sont des hydrocarbures saturés de formule brute C_nH_{2n+2} .

Ce sont des structures peu réactives et qui servent très peu en chimie organique. On les utilise principalement dans les réactions de combustion puisque leur oxydation est très exothermique et permet de dégager beaucoup de chaleur (par exemple le gaz de ville).

Ils sont dérivés des énergies fossiles et leur combustion génère du CO_2 (ils sont donc polluants et participent à l'effet de serre) et de l'eau. Aujourd'hui, on cherche des réactifs de substitution pour le chauffage comme de l'hydrogène qui lui ne génère que de l'eau en fin de réaction.

L'une des réactions utiles en chimie avec des alcanes est la **substitution radicalaire** qui permet de former des dérivés **halogéno-alcanes**.

Cette réaction radicalaire, bien qu'elle soit exothermique avec un $\Delta_R G^\circ$ négatif, n'a pas lieu à température ambiante. Pour l'initier, il faut **chauffer** (300°C) ou **irradier** (lumière) car elle a besoin d'un apport d'énergie important pour se faire.



A) Phase d'initiation ou d'amorçage : formation de l'espèce réactive

Dans un premier temps, la liaison qui va se rompre est la liaison la plus fragile : ce sera la liaison chlore-chlore qui a l'énergie la plus faible.



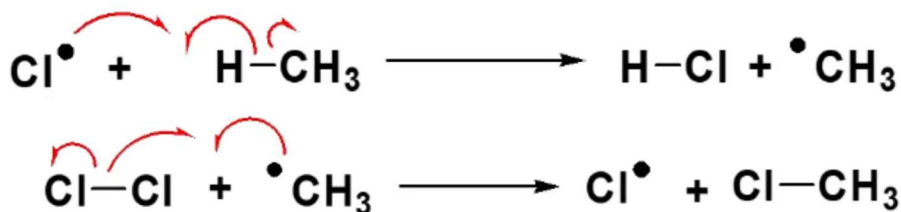
En **chauffant** (Δ) ou en **irradiant** ($h\nu$), on va donc cliver de façon **homolytique** la liaison chlore-chlore pour former deux radicaux chlore qui sont deux intermédiaires réactionnels très réactifs.

B) Phase de propagation

Il s'agit de la seconde phase où on va produire au fur et à mesure le composé désiré qui est **l'halogéno-alcane** (ici $Cl-CH_3$).

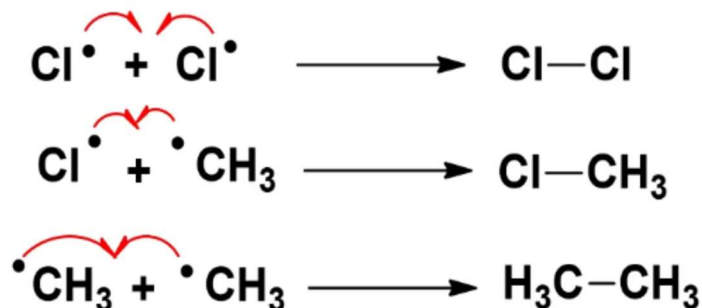
Le radical chlore va réagir avec un alcane pour générer du $H-Cl$ et former un radical alcane.

Ce radical alcane va lui-même de nouveau réagir avec une molécule de dichlore pour former le composé d'intérêt et générer aussi un radical chlore, qui lui-même va participer à une nouvelle réaction avec des alcanes : le radical chlore du début est reformé à la fin, donc **la réaction s'auto-alimente** ++



C) Phase de terminaison

En fin de réaction, on observe un **ré-appariement** des radicaux chlores restants entre eux, des radicaux alcanes restants entre eux, et de certains radicaux chlores avec des radicaux alcanes.



Récap : mécanisme radicalaire en chaîne selon 3 étapes qui sont :

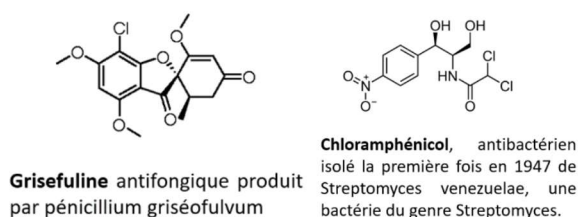
Initiation – propagation – terminaison

2. Les halogéno-alcanes

Ces halogéno-alcanes sont des espèces chimiques beaucoup rencontrées mais d'origine essentiellement synthétique.

On les nomme souvent RX (X désigne l'atome d'halogène, essentiellement le chlore, le brome ou l'iode, beaucoup moins le fluor car il a une réactivité très particulière).

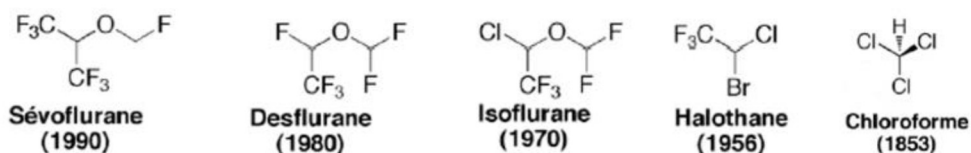
Exemples de dérivés naturels qui contenant des halogènes :



Les dérivés **fluorés** possèdent une réactivité **très particulière** par rapport aux autres dérivés halogénés.

Fun fact : il possède même un journal dédié à sa réactivité, le *Journal of Fluorine Chemistry*, qui traite de sa réactivité complètement à part par rapport à tous les autres halogènes.

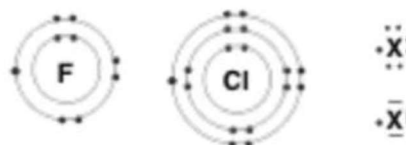
Les dérivés halogénés sont surtout utilisés en anesthésie : l'exemple le plus connu est le chloroforme. Depuis, d'autres dérivés ont été synthétisés et sont utilisés couramment en clinique.



Si on s'intéresse de plus près aux propriétés physico-chimiques des halogènes : ils possèdent tous **7 électrons sur leur couche de valence**, avec une structure de Lewis qui peut être représentée par **3 doublets non-liants et un électron célibataire** qui va former la liaison. Bien entendu, plus on descend dans le tableau périodique, plus l'atome sera volumineux, puisqu'il aura un plus grand nombre d'électrons et de couches électroniques.

Atome	N° atomique (Z)	Structure électronique
F	9	K(2) L(7)
Cl	17	K(2) L(8) M(7)
Br	35	K(2) L(8) M(18) N(7)
I	53	K(2) L(8) M(18) N(18) O(7)

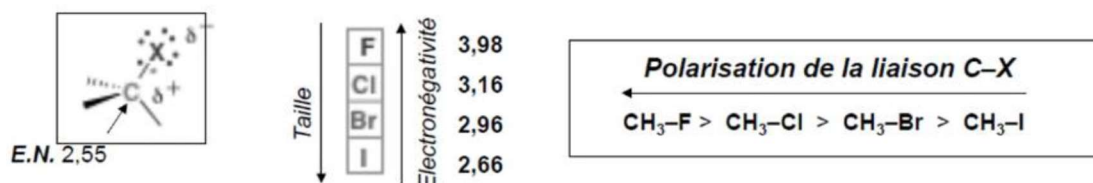
7 électrons sur la couche de valence



Lorsque l'halogène est relié au carbone, il en résulte une **liaison polarisée** du fait de la différence d'électronégativité entre le carbone et le dérivé halogéné. **Le carbone devient électrophile** car déficitaire en électrons.

La polarisation de la liaison est **de plus en plus forte lorsqu'on va du dérivé CH₃-I à CH₃-F** car l'électronégativité est plus forte pour le fluor comparé à l'iode.

Halogénoalcanes : Polarisation de la liaison carbone-halogène



Si on regarde cela par rapport aux longueurs de liaison, on s'aperçoit que la liaison la plus courte est la liaison CH₃-F. C'est aussi celle qui est la plus énergétique et donc ce sera celle qui sera la plus difficile à briser. A l'opposé, la liaison CH₃-I est beaucoup plus longue mais possède une énergie de liaison qui est beaucoup plus faible. **Elle sera donc plus facile à briser.** Ainsi, la polarisabilité dépendra de la taille de l'halogène.

Longueurs et énergies de liaison:				
	CH ₃ -F	CH ₃ -Cl	CH ₃ -Br	CH ₃ -I
Å	1,35	1,77	1,94	2,14
kJ.mol ⁻¹	485	327	285	213
Polarisabilité <i>Taille de l'halogène</i>				

Rupture de la liaison C-X relativement aisée et départ de l'atome d'halogène avec le doublet

La réactivité des halogéno-alcanes comporte deux grandes réactions : la **substitution nucléophile** et **l'élimination**.

Voilà pour ce cours ! Il est vraiment tout petit et ne tombe pas souvent à l'examen, mais ne l'imposez pas pour autant, il est simple à comprendre.

Dédi à la chimie <3