

Chapitre 6 : Alcanes

1. Structure et propriétés physicochimiques

Ils ne sont composés que de carbone et d'hydrogène, ne contiennent que des liaisons simples σ .

Ils sont saturés, de formule brute générale C_nH_{2n+2}

Les alcanes de C1 à C4 (du méthane au butane) sont gazeux à température ambiante.

Jusqu'à C16, ils sont liquides, au-delà ils sont solides (paraffines). Les liquides sont de bons solvants (les plus utilisés sont le pentane et l'hexane), non miscibles à l'eau, qui solubilisent les composés apolaires ou peu polaires (le white-spirit par exemple est un mélange d'alcanes).

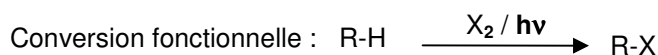
On trouve les alcanes dans le gaz naturel et le pétrole. Ils sont largement utilisés en tant que source d'énergie lors de leur combustion.

2. Réactivité

Les différentes liaisons dans un alcane sont très peu polarisées, il n'y a donc pas de sites réactifs delta plus ou delta moins. Les seules réactions envisagées pourront l'être par l'intermédiaire de coupures homolytiques de liaisons, elles seront donc de type radicalaire, effectuées sous l'effet d'un chauffage à température très élevée, ou sous l'action d'un radical présent dans le milieu, formé par chauffage ou sous l'effet de radiation lumineuse ($h\nu$).

2.1. Halogénéation radicalaire

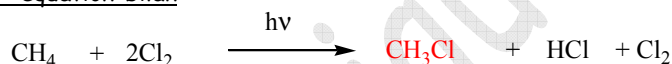
L'halogénéation radicalaire des alcanes permet de les fonctionnaliser pour obtenir des composés réactifs, les halogénoalcanes (cf chapitre 7). La conversion fonctionnelle est la suivante :



Il s'agit d'une substitution radicalaire.

Exemple de la chloration du méthane :

* Obtention du chlorométhane : équation-bilan :



Cette réaction s'effectue en phase gazeuse, à température ambiante, sous lampe UV.

* Mécanisme :

Un mécanisme radicalaire s'effectue toujours en 3 phases :

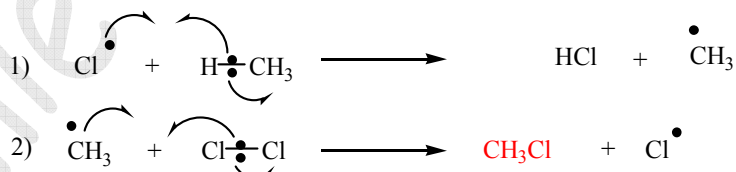
-Phase d'initiation (ou amorçage)



Les alcanes sont insensibles à l'énergie lumineuse, contrairement à Cl_2 . La liaison Cl-Cl se rompt de façon homolytique pour donner deux radicaux Cl^\bullet

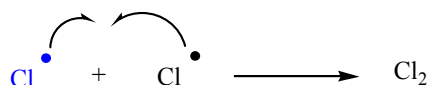
- Phase de propagation

En 2 étapes

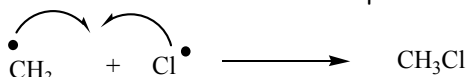


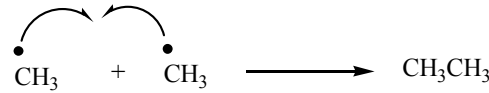
Dans la 1^{ère} étape, un des radicaux chlore formés précédemment réagit avec une liaison C-H d'un méthane (une liaison C-C est trop stable pour faire de même) pour donner une molécule d'HCl et un radical méthyle. Dans la 2^{ème} étape, ce radical méthyle réagit avec une molécule de dichlore (non irradiée) pour donner du chlorure de méthyle (=chlorométhane) et un radical chlore. Ce radical chlore peut aller réagir avec une autre molécule de méthane, selon l'étape 1 de la phase de propagation, et ainsi de suite jusqu'à épuisement du méthane (réaction en chaîne).

- Phase de terminaison



Cependant, il n'est absolument pas exclu qu'au hasard des chocs inter-entités dans le milieu réactionnel, un radical rencontre n'importe quel autre radical présent dans le milieu réactionnel pour former une liaison :

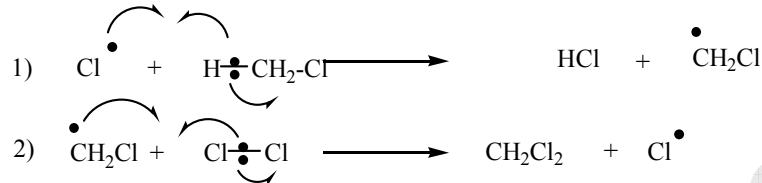




Ces réactions font également partie de la phase de terminaison.

L'éthane formé est un produit indésirable. De plus, il ne faut pas oublier que, au niveau moléculaire, les molécules de réactifs ne réagissent pas toutes en même temps, on a simultanément en présence du réactif inchangé, divers intermédiaires réactionnels, le produit de réaction etc. Ce qui implique en particulier que le radical chlore peut entrer en contact avec une autre liaison C-H que celle du méthane, par exemple une de CH₃Cl formé il y a donc obtention de mélanges de produits chlorés, CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄...

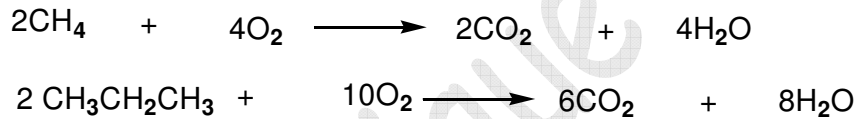
Exemple de la phase de propagation lors de l'obtention de CH₂Cl₂ :



La réaction de chloration radicalaire du méthane peut également s'appliquer aux autres alcanes. Ce sont des réactions peu maîtrisables au niveau macroscopique, beaucoup de réactions au niveau moléculaire étant en compétition. Mais les différents produits chlorés étant facilement séparables, cette réaction conserve donc un intérêt bien qu'elle mène à des mélanges de produits. Ces réactions sont également applicables pour obtenir des composés bromés à partir de Br₂.

2.2. Combustion des alcanes

L'oxydation totale des alcanes par le dioxygène est très exothermique, utilisée comme source d'énergie. La combustion provoque la rupture de toutes les liaisons covalentes C-C ou C-H pour donner du CO₂ et H₂O :

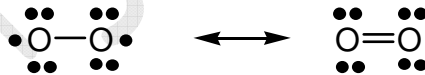


L'équilibrage de la réaction se fait selon la formule suivante (donnée à titre indicatif) :

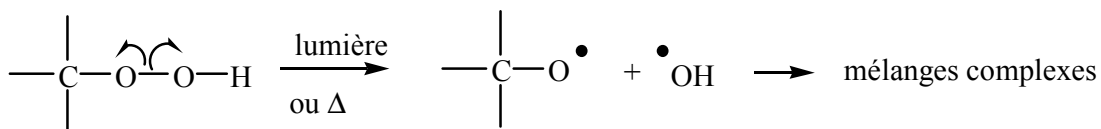
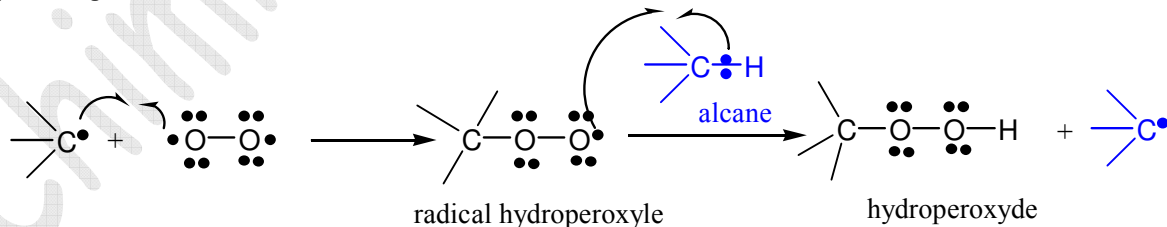


2.3. Oxydation des alcanes par le dioxygène lors du stockage (= autooxydation)

L'oxydation des alcanes est très lente à température ambiante : il s'agit d'une réaction radicalaire à partir de O₂. Le dioxygène possède une structure de diradical relativement stable :



Un radical alkyle présent (provenant par exemple de la coupure homolytique d'une liaison C-H sous l'influence d'une chaleur temporaire), peut se combiner à l'oxygène pour former un radical hydroperoxyde, qui lui-même va réagir avec l'alcane pour redonner un radical alkyle (pouvant propager la réaction) et un hydroperoxyde. L'oxygène est trop peu réactif pour réagir lui-même avec la liaison C-H d'un alcane.



La liaison O-O dans le peroxyde formé est fragile et se coupe très facilement de façon radicalaire pour donner d'autres radicaux oxygénés, qui eux-mêmes entrent en réaction pour former des mélanges complexes. Cette réaction des peroxydes est explosive et peut être à l'origine d'accidents lors du stockage prolongé d'alcanes.

La formation de peroxydes par réaction radicalaire à partir de dioxygène est également source de certaines pathologies et du vieillissement des tissus.