

Réactions en chimie organique

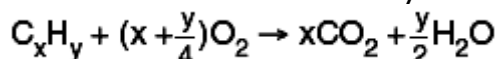
Alcanes :

Les alcanes sont peu réactifs. La raison, c'est que les liaisons C-C et C-H sont relativement fortes et qu'elles ont une faible polarité. On peut les «brûler» et, en présence de rayons UV, ils peuvent participer à une réaction de substitution avec un halogène.

Combustion

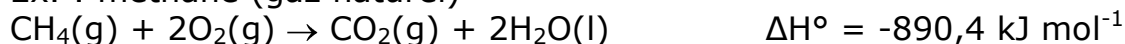
Les alcanes sont des hydrocarbures (formés uniquement de C et de H) et tous les hydrocarbures brûlent très bien en présence d'une quantité suffisante d'oxygène pour former du dioxyde de carbone et de l'eau.

L'équation générale de la combustion de tout hydrocarbure est :

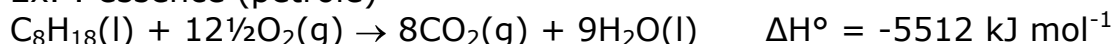


Même si les liaisons C-C et C-H sont relativement fortes, les liaisons C=O et O-H des produits le sont encore plus, ce qui fait que cette réaction est exothermique.

Ex. : méthane (gaz naturel)



Ex. : essence (pétrole)

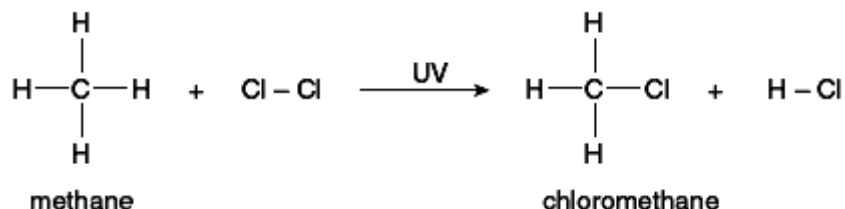


S'il y a une quantité insuffisante d'oxygène, il y a combustion incomplète et le monoxyde de carbone (CO) ainsi que le carbone sont aussi formés comme produit.

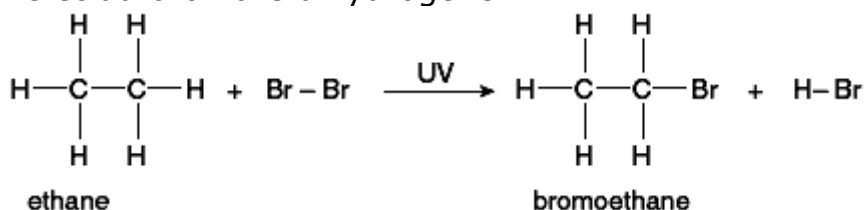
Réaction de substitution des alcanes :

Les alcanes peuvent réagir avec le chlore(ou autres halogènes) en présence de rayons UV pour former du HCl et un chloroalcane.

Par exemple, le méthane peut réagir avec le chlore pour former du chlorométhane et du chlorure d'hydrogène.



Un 2^e exemple, l'éthane peut réagir avec le brome pour former du bromoéthane et du bromure d'hydrogène.



Mécanisme radicalaire de la réaction de substitution :

Le mécanisme d'une réaction organique décrit chaque étape.

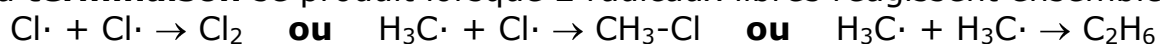
Lorsqu'une liaison chimique est rompue, cela peut être une rupture *homolytique* ou *hétérolytique*. Dans une rupture hétérolytique, les 2 électrons du doublet liant (DL) vont au même élément, créant ainsi un ion positif et un ion négatif. Dans une rupture homolytique, chaque atome repart avec un électron, ce qui crée deux radicaux libres très réactifs.

La liaison entre deux halogènes est moins forte que la liaison C-C ou C-H dans le méthane, les rayons UV brisent la liaison Cl-Cl de façon homolytique. $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot$ C'est l'étape de l'**initiation**.

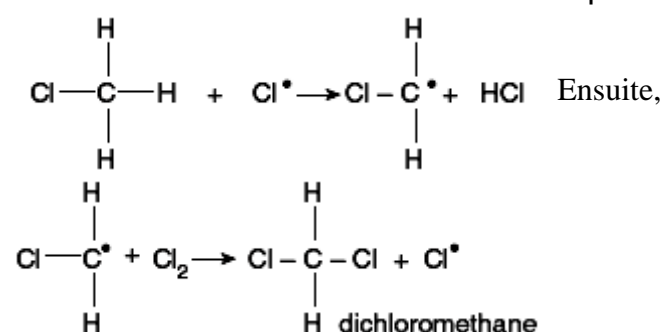
Les radicaux libres formés ont un électron non apparié et sont très réactifs. Lorsqu'un radical libre chlore entre en contact avec une molécule de méthane, il se combine avec un hydrogène pour former du chlorure d'hydrogène et un radical libre méthyl. $\text{H}_3\text{C-H} + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{H-Cl} + \text{H}_3\text{C}\cdot$

Comme un nouveau radical a été formé, on appelle cette étape la **propagation**. Le radical libre méthyl est lui aussi extrêmement réactif et réagit donc avec une molécule de chlore pour former le produit (chlorométhane) et un autre radical libre chlore. C'est donc une autre étape de la propagation et permet d'obtenir une réaction en chaîne car le processus, les 2 étapes de la propagation, se répète. En théorie, un radical libre chlore peut réussir à produire jusqu'à 10 000 molécule de chlorométhane. $\text{H}_3\text{C}\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-Cl} + \text{Cl}\cdot$

La **terminaison** se produit lorsque 2 radicaux libres réagissent ensemble.



Cette substitution peut continuer lorsqu'un radical libre chlore réagit avec une molécule substituée. Par exemple :



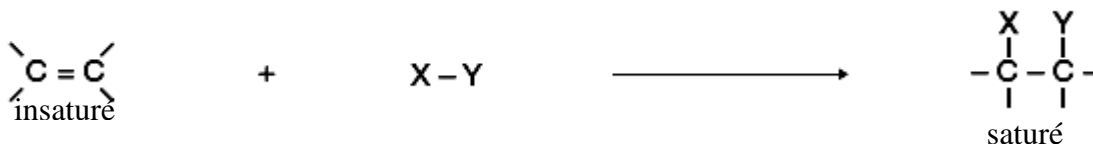
Cela peut continuer jusqu'à ce qu'on ait substituer tous les H et former ainsi du trichlorométhane et du tétrachlorométhane.

Alcènes :

L'enthalpie de liaisons de la liaison double C=C des alcènes est de 612 kJ mol^{-1} , ce qui est moins que 2 fois le 348 kJ mol^{-1} de l'enthalpie de liaison de la liaison simple C-C. Ceci explique la réactivité plus grande des alcènes comparée aux alcanes.

Réaction d'addition :

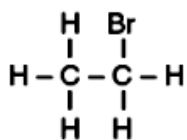
La plus importante des réactions des alcènes est la réaction d'addition. Des molécules réactives sont capable de s'ajouter sur les C où est la liaison double de l'alcène. La liaison double est dite *insaturée* et le produit, où chaque carbone est lié par 4 liaisons simples, est dit *saturé*.



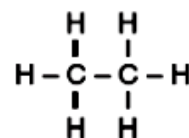
Les réactions d'addition avec les alcènes incluent l'addition d'hydrogène, de brome, d'halogénures d'hydrogène (HCl, HBr, ...) et d'eau.

1° Bromination

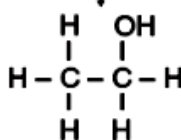
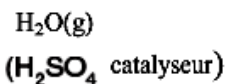
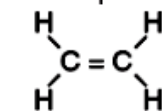
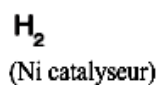
De l'eau de brome ($\text{Br}_{(\text{aq})}$), de couleur jaune-orange est ajoutée à une solution pour détecter la présence de liaisons double ou triple; la solution devient transparente lors d'une réaction d'addition.



bromoethane
halogénoalcane



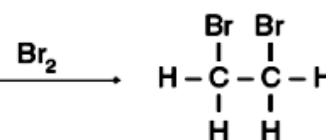
alcane



alcool

3° hydrogénation

L'addition d'hydrogène aux molécules d'huiles végétales insaturées se fait industriellement pour produire de la margarine. L'hydrogénation diminue le nombre de liaisons double, ce qui amène à un point de fusion plus élevé, donc la margarine est solide à température ambiante.



1,2-dibromoethane
dihalogénoalcane

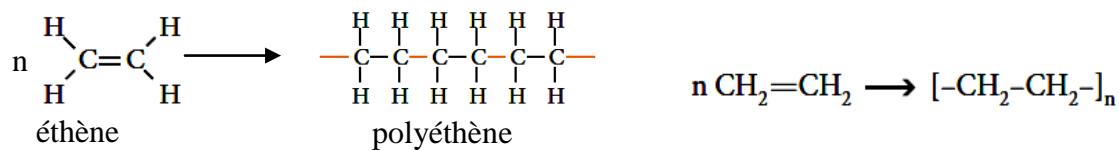
2° Hydratation

L'éthène est formée par le craquage du pétrole et on s'en sert pour produire industriellement de l'éthanol en le faisant réagir avec de la vapeur d'eau.

Polymères par addition:

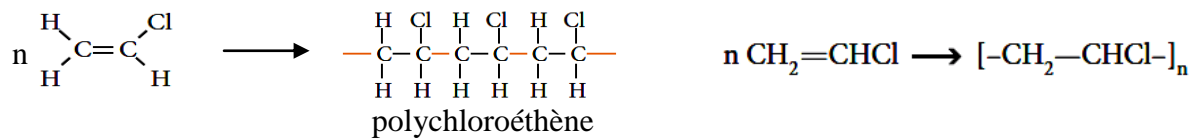
Un polymère est une grosse molécule à longue chaîne avec des unités répétitives nommées *monomère*.

Sous l'effet de la chaleur et à haute pression, les alcènes peuvent réagir entre eux, une réaction d'addition répétée en chaîne pour former un polymère. Ce type de réaction est la **polymérisation par addition**. L'éthène est un exemple de monomère qui forme un polyéthène (ou polyéthylène) composé typiquement de 40 000 à 800 000 monomères.

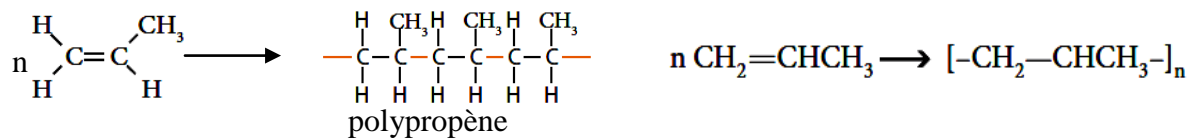


$[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ représente l'unité répétitive, le monomère.

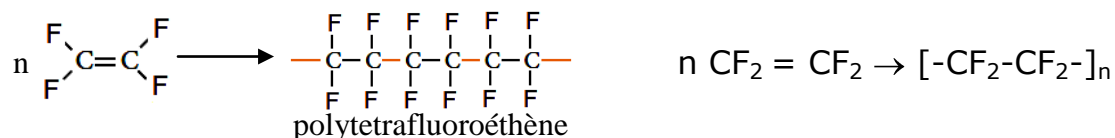
D'autres exemples de polymérisation par addition comprennent le polychloroéthène (PVC), le polypropylène (un plastique) et le polytetrafluoroéthène (TEFLON)



$[-\text{CH}_2-\text{CHCl-}]_n$ représente l'unité répétitive, le monomère.



$[-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-]_n$ représente l'unité répétitive, le monomère.



$[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$ représente l'unité répétitive, le monomère.

Alcools :

L'éthanol est utilisé à la fois comme un solvant et comme un carburant.

Combustion :

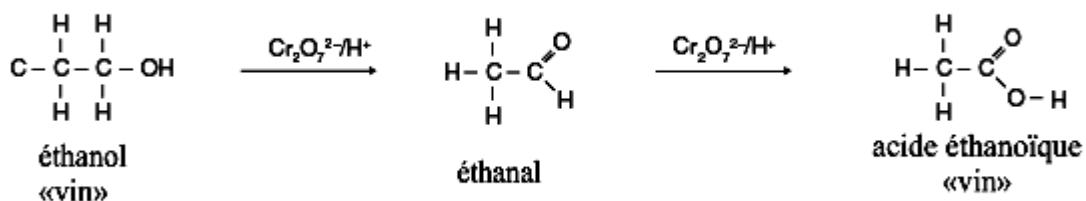
Comme les alcanes, les alcools brûlent très bien en présence d'une quantité suffisante d'oxygène pour former du dioxyde de carbone et de l'eau. L'équation générale : $C_nH_{(2n+1)}OH + (2n-1)O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$

Ex. : éthanol : $C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l) \quad \Delta H^\ominus = -1371 \text{ kJ mol}^{-1}$

L'éthanol est déjà partiellement oxydé et donc relâche moins d'énergie qu'un alcane de masse similaire. Par contre, parce qu'on peut l'obtenir par fermentation de biomasse, dans certains pays on le mélange à l'essence pour produire du gazole ce qui diminue la dépendance au pétrole brut et ceci produit moins de polluants.

Oxydation de l'éthanol :

L'éthanol peut facilement être oxydé en le réchauffant un peu avec une solution de dichromate(VI) de potassium acidifié. Durant ce processus, l'ion dichromate(VI) orange est réduit du nombre d'oxydation +6 en ion Cr^{3+} vert.



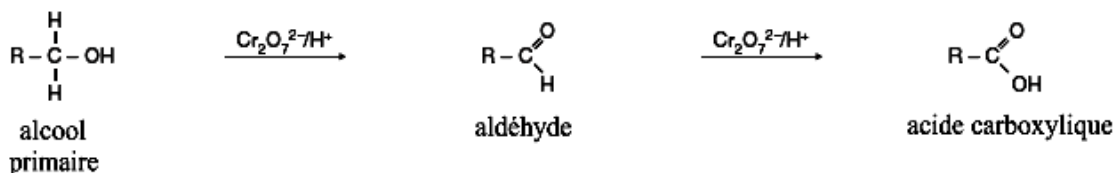
On utilise ce principe dans des ivressomètre simple; on fait souffler une personne dans un «sac» contenant des cristaux de dichromate(VI) de potassium. L'intensité de la couleur verte donnant une approximation de la quantité d'alcool dans l'haleine...

L'éthanol est d'abord oxydé en éthanal et ensuite en acide éthanoïque. L'éthanal(Pt d'ébul. : 20,8°C) ne peut pas faire de liaisons hydrogènes avec lui-même, contrairement à l'éthanol(Pt d'ébul. : 78,5°C) et à l'acide éthanoïque(Pt d'ébul. : 118°C), ce qui lui donne un plus bas point d'ébullition.

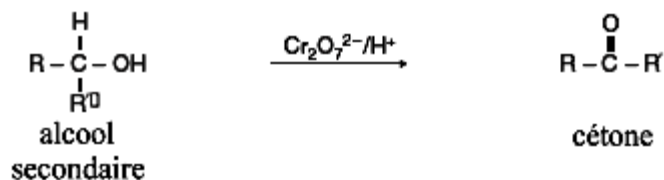
Si on veut arrêter l'oxydation à l'éthanal, on le distille à mesure qu'il se forme. Au contraire, si on veut que l'oxydation se poursuive jusqu'à l'acide éthanoïque, on chauffe le mélange à reflux pour ne pas que l'éthanal s'échappe.

Oxydation des alcools :

Tous les **alcools primaires**, comme l'éthanol, sont oxydés par une solution de dichromate(VI) de potassium acidifié; premièrement en aldéhyde et ensuite en acide carboxylique.

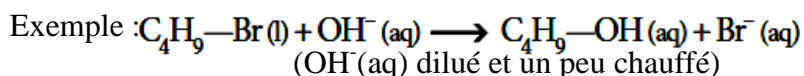
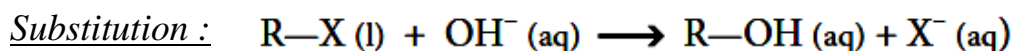


Les **alcools secondaires** sont oxydés en cétone et ne peut donc pas se faire oxyder plus.



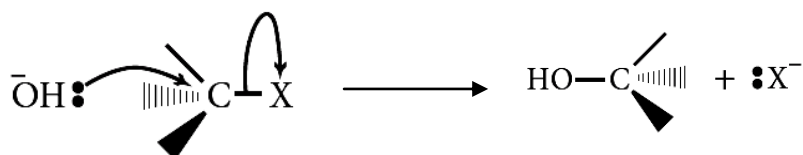
Les alcools tertiaires ne sont pas oxydés par une solution de dichromate(VI) de potassium acidifié car il n'y a pas d'atomes d'hydrogène de lier au carbone ayant le groupe hydroxyle (OH^-). On ne peut pas dire qu'ils ne sont jamais oxydés car ils brûlent. Cependant, lors de la combustion, la chaîne de carbone est détruite.

Halogénoalcanes



Parce que les halogènes(X) sont plus électronégatifs que le carbone (C), la liaison C-H est polaire. Des réactifs qui ont un (ou plus) doublet non-liant sont attiré par l'atome de C et une réaction de substitution se passe. Ce genre de réactif s'appelle un **nucléophile** et ils fournissent les 2 électrons de la liaison. CN^- , OH^- et NH_3 sont des nucléophiles typiques.

Ex. :



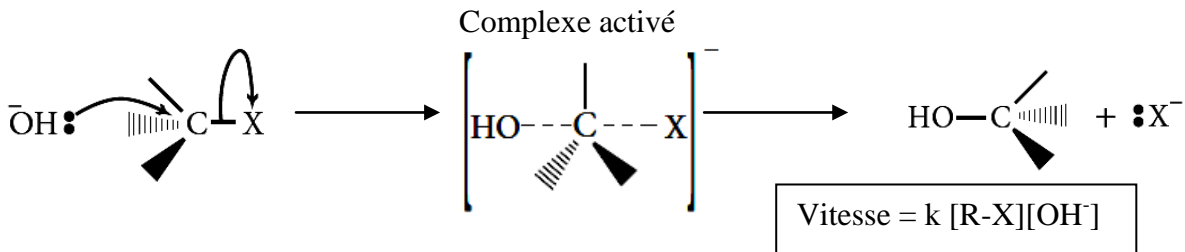
Les flèches courbées indiquent le mouvement des doublets d'électrons.

Mécanisme des réactions de substitutions nucléophiles :

Si c'est un halogénoalcane **primaire** ...

S_N2 : substitution nucléophile bimoléculaire (ordre 2)

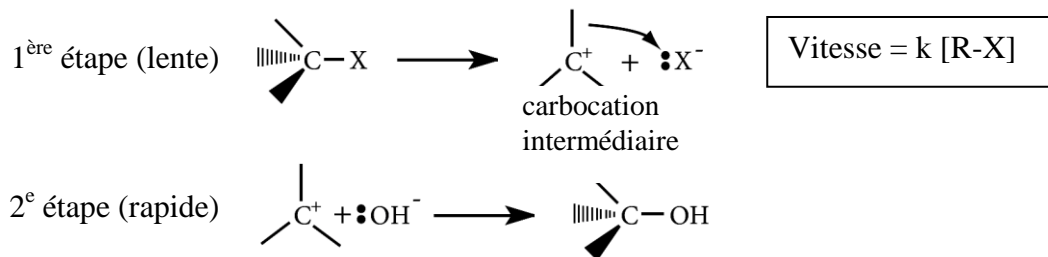
Ce mécanisme en est un à 1 étape. Le mécanisme proposé implique la formation d'un complexe activé à l'état de transition.



Si c'est un halogénoalcane **tertiaire** ...

S_N1 : substitution nucléophile unimoléculaire (ordre 1)

Ce mécanisme en est un à 2 étapes. La 1^{ère} est lente; l'halogénoalcane subit une rupture hétérolytique au niveau de la liaison C-X et «produit» un carbocation intermédiaire et l'ion halogénure qui réagissent rapidement (2^e étape) avec un nucléophile donnant le produit final.



Si c'est un halogénoalcane **secondaire**, c'est plus compliqué car ils peuvent se passer selon un mécanisme S_N1 ou S_N2 ou une combinaison des 2.

