

Modification des squelettes carbonés (3h)

I- Influence de la chaîne carbonée sur les propriétés physiques d'un hydrocarbure :

1- Température d'ébullition :

a- Activité :

On considère les mesurés ci-contre :

Tableau 1 :

Isomère	C_4H_{10}		C_5H_{12}		
Nom de l'alcane	méthylpropane	butane	2,2-diméthylpropane	2-méthylbutane	pentane
Température d'ébullition	-10°C	0,5°C	9°C	25°C	36°C

Tableau 2 :

Formule brute	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}
Nom de l'alcane	méthane	éthane	propane	butane	pentane	hexane
Température d'ébullition	-164 °C	-88,6°C	-42,1°C	-0,5°C	36,1°C	68,7°C

b- Conclusion :

- La température d'ébullition des alcanes dépende de la nature de la chaîne carbonée,
- La température d'ébullition augmente lorsque la longueur de la chaîne carbonée augmente,
- La température d'ébullition diminue lorsque le nombre des groupes alkyles des isomères d'un alcane.

2- Densité des alcanes :

a- Activité :

On considère les mesurés ci-contre :

Densités des alcanes gazeux à chaînes linéaires :

Formule brute	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
Nom de l'alcane	Méthane	Ethane	Propane	Butane
Densité par rapport à l'air	0,544	1,038	1,522	2,006

Densités des alcanes liquides à chaînes linéaires :

Formule brute	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}
Nom de l'alcane	pentane	hexane	heptane	octane
Densité par rapport à l'eau	0,626	0,665	0,684	0,703

b- Conclusion :

- La densité des alcanes à chaîne carbonée linéaire augmente avec la longueur de leur chaîne carbonée,
- Les densités des alcanes liquides sont inférieures à 1,
- A l'exception de méthane, les densités des alcanes gazeux sont supérieures à 1,

3- Solubilité :

a- Activité :

Le tableau suivant regroupe les solubilités des différents alcools dans l'eau :

Alcool	C_3H_7OH	C_4H_9OH	$C_5H_{11}OH$	$C_6H_{13}OH$	$C_7H_{15}OH$
Solubilité (g/L)	Se dissout totalement	80	22	7	3

b- Conclusion :

Les hydrocarbures sont des composés insolubles dans l'eau, mais soluble dans des solvants organiques.

La solubilité des alcools, à chaînes carbonées linéaires, dans l'eau diminue avec la longueur de leur chaîne.

II- Modification des squelettes carbonés

1- Craquage :

Le craquage permet de transformer une molécule d'hydrocarbure en molécules plus courtes.

a- Craquage catalytique :

Le craquage est catalytique s'il se fait en présence d'un catalyseur.

Exemple : craquage de l'octane. **Exemple 1**

b- Vapocraquage :

Il se fait en présence d'eau, en l'absence du catalyseur et à une température voisine de 800°C. Il produit essentiellement des alcènes.

Exemple : vapocraquage du butane. **Exemple 2**

2- Reformage catalytique :

Le reformage est un procédé industriel qui s'applique aux hydrocarbures en présence de catalyseurs à chaud et sous pression élevée, elle permet de modifier profondément la structure des hydrocarbures. On distingue trois types de reformage : la cyclisation, la ramification et la déshydrogénation.

a- La ramification :

Un alcane à chaîne linéaire se transforme en un isomère à chaîne ramifiée. **Exemple 3**

b- La cyclisation :

A partir d'un alcane linéaire on obtient un alcane cyclique avec formation du dihydrogène. **Exemple 4**

c- La déshydrogénation :

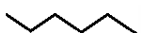
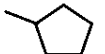
Elle consiste à transformer une liaison covalente simple $C - C$ en une liaison double $C = C$. **Exemple 5**

3- Réaction de polymérisation :

La polymérisation est une réaction au cours de laquelle s'associent plusieurs molécules identiques appelées monomères pour former une molécule plus longue appelée polymère.

La réaction de polymérisation s'écrit : $nM \rightarrow (M)_n$

M : le monomère n : degré de polymérisation. $(M)_n$: le polymère. **Exemples 6 :**

Exemple 1	 Octane	craquage catalytique	 Butane	+	 But-1-ène								
Exemple 2	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow[\text{à } 800^{\circ}C]{\text{vapeur d'eau}} 2CH_2=CH_2 + H_2$												
Exemple 3	 Heptane	Ramification	 2,4-diméthylpentane										
Exemple 4	 Hexane	Cyclisation	 méthylcyclopentane	+	H_2								
Exemple 5	$CH_3-CH_3 \xrightarrow{\text{Déshydrogénation de l'éthane}} CH_2=CH_2 + H_2$												
Exemple 6	<table><tr><td>$nCH_2=CH_2 \xrightarrow{\text{polymérisation}} \text{---} [CH_2-CH_2]_n \text{---}$</td><td>$nCH_2=CH \xrightarrow{\text{polymérisation}} \text{---} [CH_2-CH]_n \text{---}$</td></tr><tr><td>éthylène monomère</td><td>polyéthylène polymère</td></tr><tr><td></td><td>propène $\begin{smallmatrix} \\ CH_3 \end{smallmatrix}$</td></tr><tr><td></td><td>polypropène $\begin{smallmatrix} \\ CH_3 \end{smallmatrix}$</td></tr></table>					$nCH_2=CH_2 \xrightarrow{\text{polymérisation}} \text{---} [CH_2-CH_2]_n \text{---}$	$nCH_2=CH \xrightarrow{\text{polymérisation}} \text{---} [CH_2-CH]_n \text{---}$	éthylène monomère	polyéthylène polymère		propène $\begin{smallmatrix} \\ CH_3 \end{smallmatrix}$		polypropène $\begin{smallmatrix} \\ CH_3 \end{smallmatrix}$
$nCH_2=CH_2 \xrightarrow{\text{polymérisation}} \text{---} [CH_2-CH_2]_n \text{---}$	$nCH_2=CH \xrightarrow{\text{polymérisation}} \text{---} [CH_2-CH]_n \text{---}$												
éthylène monomère	polyéthylène polymère												
	propène $\begin{smallmatrix} \\ CH_3 \end{smallmatrix}$												
	polypropène $\begin{smallmatrix} \\ CH_3 \end{smallmatrix}$												

III- Réactivités des alcools :

1- Réactions de combustion :

Les alcools sont des composés organiques très volatils, ils brûlent dans l'oxygène de l'air en subissant une combustion au cours de laquelle la chaîne carbonée se détruit totalement.

Dans le cas d'une combustion complète (**oxygène en excès**) on obtient l'eau et le dioxyde de carbone.

Exemple : $C_4H_9OH + 6O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$ **En générale :** $2C_nH_{2n+1}OH + 3nO_2 \rightarrow 2nCO_2 + 2(n+1)H_2O$

Dans le cas d'une combustion incomplète (oxygène en défaut) on obtient l'eau et le carbone.

Exemple : $C_4H_9OH + 2O_2 \rightarrow 4C + 5H_2O$ **En générale :** $2C_nH_{2n+1}OH + nO_2 \rightarrow 2nC + 2(n+1)H_2O$

2- Réactions d'oxydation ménagée :

Au cours d'une oxydation ménagée (par les ions permanganates MnO_4^- en milieu acide), la chaîne carbonée se conserve, seul le carbone fonctionnel est attaqué.

a- Oxydation ménagée des alcools primaires :

Dans le cas d'une oxydation ménagée en défaut des alcools : l'alcool se transforme en aldéhyde.

Exemple : oxydation de l'éthanol par les ions permanganates MnO_4^- en milieu acide :

Les deux couples réagissant sont : MnO_4^-/Mn^{2+} et C_2H_5OH/CH_3CHO

Les demi-équations sont : $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ et $C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3CHO + 2H^+ + 2e^-$

Alors l'équation globale est : $2MnO_4^- + 5C_2H_5OH + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5CH_3CHO + 8H_2O$

Dans le cas d'une oxydation ménagée en excès des alcools : l'alcool se transforme en acide carboxylique.

Exemple : oxydation de l'éthanol par les ions permanganates MnO_4^- en milieu acide :

Les deux couples réagissant sont : MnO_4^-/Mn^{2+} et CH_3COOH/C_2H_5OH

Les demi-équations sont :

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ et $C_2H_5OH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + 4H^+ + 4e^-$

Alors l'équation globale est : $4MnO_4^- + 5C_2H_5OH + 12H^+ \rightarrow 4Mn^{2+} + 5CH_3COOH + 11H_2O$

Remarque : Dans ce cas l'alcool est d'abord transformé en aldéhyde puis en acide carboxylique.

b- Oxydation ménagée des alcools secondaires :

L'oxydation ménagée (par les ions permanganates en milieu acide) l'alcool se transforme en cétone.

Les couples réagissant sont : MnO_4^-/Mn^{2+} et $R-CO-R'/R-CHOH-R'$

Exemple : oxydation du propan-2-ol par les ions permanganates MnO_4^- en milieu acide :

Les couples réagissant sont : MnO_4^-/Mn^{2+} et $CH_3-CO-CH_3/CH_3-CHOH-CH_3$

Les demi-équations sont :

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ et $CH_3-CHOH-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-CO-CH_3 + 2H^+ + 2e^-$

Donc l'équation globale est :

$2MnO_4^- + 5CH_3-CHOH-CH_3 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5CH_3-CO-CH_3 + 8H_2O$

c- Oxydation ménagée des alcools tertiaires :

Les alcools tertiaires ne sont pas oxydés par oxydation ménagée.

Conclusion :

Par l'oxydation ménagée :

- Les alcools primaires se transforment en aldéhyde puis en acide carboxylique :
 $R-CH_2OH \xrightarrow{\text{oxydation}} R-CHO \xrightarrow{\text{oxydation}} R-COOH$
- Les alcools secondaires se transforment en cétone : $R-CHOH-R' \xrightarrow{\text{oxydation}} R-CO-R'$
- Les alcools tertiaires ne s'oxydent pas.

3- Déshydratation des alcools :

La déshydratation d'un alcool est l'élimination d'une molécule d'eau de la chaîne carbonée d'un alcool.

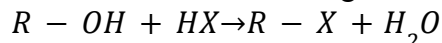
L'équation de déshydratation d'un alcool conduit à la formation d'un alcène :

Forme général	Exemple
$\begin{array}{c} R_2 \quad R_3 \\ \quad \\ R_1 - C - C - R_4 \\ \quad \\ H \quad OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R_2 \quad R_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C = C \\ \diagup \quad \diagdown \\ R_1 \quad R_4 \end{array} + H_2O$	$\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ \quad \\ H \quad OH \end{array} \xrightarrow[350^\circ C]{Al_2O_3} CH_2 = CH_2 + H_2O$

4- Réactions de substitution :

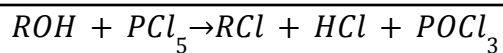
Le groupe hydroxyle des alcools peut être substitué par un groupe halogène X ce qui conduit à la formation d'un composé halogéné. Cette transformation peut être réalisée :

- Par action d'un acide halogéné HX (HCl par exemple) selon l'équation suivante :



Exemple : $CH_3-CHOH-CH_3 + HCl \rightarrow CH_3-CHCl-CH_3 + H_2O$

- Par action d'un dérivé halogéné du phosphore ou du soufre comme PCl_5 ou $SOCl_2$:



IV- Rendement d'une synthèse :

On appelle rendement de la synthèse d'un produit le quotient de la quantité de matière obtenue expérimentalement du produit à la quantité de matière attendue théoriquement : $r = \frac{n_{ex}}{n_{th}}$ ou $r = \frac{m_{ex}}{m_{th}}$

V- Tests de caractérisation :

Famille	Réactif	Résultat	Commentaire
Alcool R - OH	permanganate de potassium	décoloration de la solution	oxydation de l'alcool - test négatif pour les alcools tertiaires
Aldéhydes R - CH = O	liqueur de Fehling	précipité rouge-brique, à chaud	oxydation de l'aldéhyde
Aldéhydes R - CH = O	réactif de Tollens	précipité (miroir) d'argent, à chaud	tests spécifiques aux aldéhydes
Aldéhydes R - CH = O	2,4-DNPH	précipité orangé	test commun aux aldéhydes et aux cétones
Cétones R ₁ - CO - R ₂	2,4-DNPH	précipité orangé	test commun aux aldéhydes et aux cétones
Composés halogénés R - X	nitrate d'argent (solution alcoolique)	précipité blanc qui noircit à la lumière	—
Acides carboxyliques R - COOH	Bleu de bromothymol (B.B.T)	le B.B.T vire au jaune	mise en évidence du caractère acide
Amines primaires R - NH ₂	Bleu de bromothymol (B.B.T)	le B.B.T vire au bleu	mise en évidence du caractère basique