



**Université Chahid Hamma Lakhdar d'El Oued**



**Faculté de Technologie**

**Département de génie des procédés et pétrochimie**

**Spécialité industrie pétrochimique**

**Dr. OUCIF KHALED Med Tayeb**

# Cours pétrochimie1

3<sup>ème</sup> Année licence industrie pétrochimique

## **Plan du cours**

**Introduction**

**Chapitre 1. Oxydation des hydrocarbures**

**Chapitre 2. Déshydrogénation et hydrogénation**

**Chapitre 3. Alkylation**

**Chapitre 4. Chloration**

# Sommaire

Plan du cours.....	2
Introduction .....	6
Les alcanes :.....	7
1-1- quelques propriétés des alcanes : .....	7
1-2- Nomenclature des alcanes.....	9
Les alcènes : .....	10
2-1- Propriétés physiques .....	11
2-2- Nomenclature des alcènes :.....	11
Les hydrocarbures aromatiques :.....	12
3-1-Propriétés physiques et chimiques.....	13
3-2- Nomenclature des aromatiques .....	14
Exercices.....	16
Chapitre 1. Oxydation des hydrocarbures .....	19
Oxydation des paraffines .....	19
L'oxydation complète ou la combustion.....	19
L'oxydation incomplète.....	19
L'autooxydation.....	19
a - Processus d'amorçage.....	20
b- Processus de propagation.....	20
c- Processus de ramification :.....	21
d- Processus de terminaison :.....	21
Exercices.....	22
L'oxydation des alcènes .....	26
L'oxydation ménagée ou douce .....	26
L'époxydation.....	26
Réaction de formation de diol.....	27
L'oxydation brutale .....	28
L'ozonolyse.....	28
L'oxydation par des oxydants forts .....	28
L'oxydation des aromatiques .....	29
L'oxydation du cycle.....	29
a- Ozonolyse : l'oxydation par l'ozone O <sub>3</sub> du benzène conduit au.....	29
b- L'oxydation par V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : L'oxydation industrielle par V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> donne.....	29

L'oxydation par le peroxyde d'argent ( $Ag_2O_2$ ).....	30
L'oxydation des chaînes latérales .....	30
Exercice .....	31
Chapitre 2. Déshydrogénation et hydrogénation .....	32
Généralités .....	32
L'hydrogénation .....	32
Hydrogénation des aromatiques.....	33
3-1-Équilibre d'hydrogénation des aromatiques .....	35
Cinétique de l'hydrogénation.....	36
Procédé d'hydrogénation.....	38
Déshydrogénation .....	40
6-1- Déshydrogénation des alcanes et des cyclanes.....	40
6-2- Déshydroisomérisation du <i>n</i> -butane .....	41
6-3- Procédés industriels.....	41
Exercices .....	43
Chapitre 3. Alkylation .....	47
Généralités .....	47
L'alkylation des oléfines par les paraffines .....	47
2-1- L'addition de l'isobutane sur les butènes pour donner l'isooctane : .....	47
2-2- Mécanisme de la réaction :.....	47
Alkylation aromatiques .....	48
Transalkylation .....	50
Exercices .....	51
Chapitre4 : Chloration .....	53
Généralités .....	53
Chloration des paraffines .....	53
2-1-Mécanisme de la réaction .....	54
2-2- Thermodynamique de la réaction.....	55
2-3- Procédés industriels.....	55
Chloration des oléfines.....	56
L'addition du dichlorure $Cl_2$ : .....	57
Chloration des aromatiques.....	58
Chloration par substitution électrophile.....	58
Chloration par addition .....	59

---

Chloration de la chaîne latérale .....	59
Oxychloration .....	60
Exercices .....	60
Références bibliographiques.....	64

## Introduction

La pétrochimie ou la chimie de pétrole est la science qui étudie l'utilisation des composés chimiques (hydrocarbures) provenant du pétrole et du gaz naturel pour fabriquer d'autres composés synthétiques. Ces fabrications sont, en général, basées sur des techniques de transformation chimiques, thermiques appropriées en présence ou non d'un catalyseur.

Les hydrocarbures sont des composés organiques simples formés de carbone et d'hydrogène uniquement. Leur formule brute est donc de la forme :  $C_xH_y$ , sachant que  $x$  et  $y$  sont deux entiers naturels. Les hydrocarbures fréquemment rencontrés dans le pétrole sont :

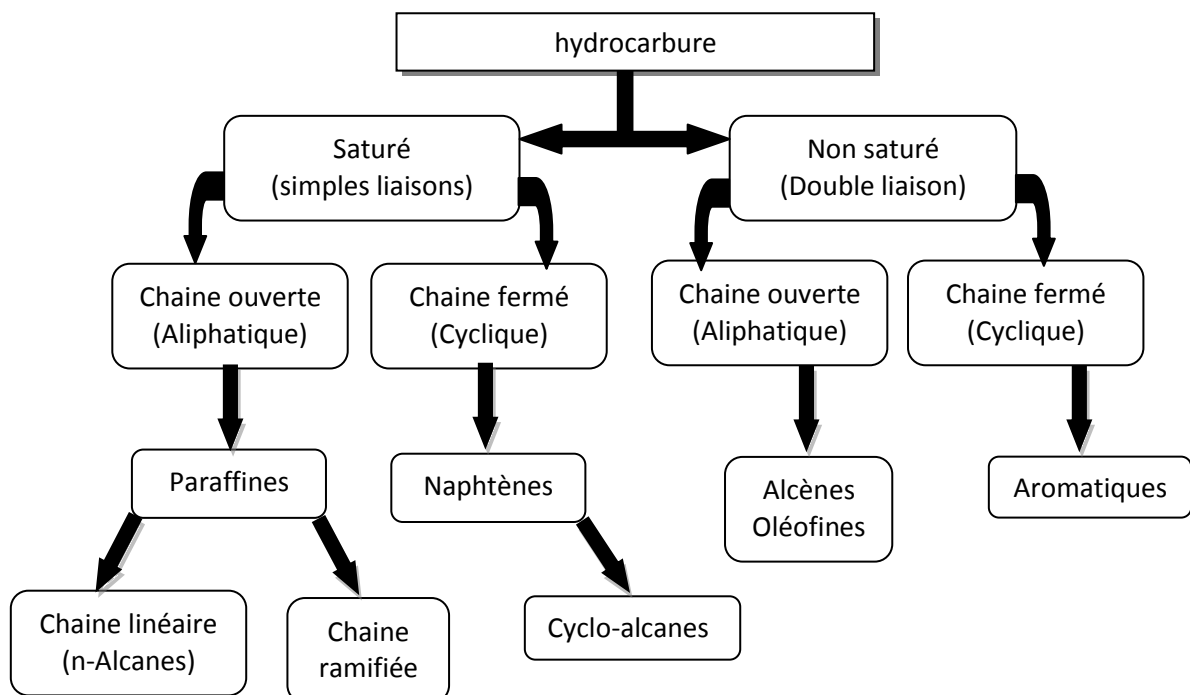
Les paraffines ou les alcanes non cycliques ;

Les naphènes ou les cycloalcanes ;

Les oléfines ou les alcènes ;

Les hydrocarbures aromatiques (BTEX : benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes).

La figure suivante (Fig.1) résume ces classes des hydrocarbures.



**Fig.1** : Classification des hydrocarbures

## Les alcanes :

Ce sont des hydrocarbures saturés (pas de double ou triple liaison), tous les atomes de carbone sont reliés par des liaisons simples uniquement. Les alcanes peuvent être en chaîne linéaire, ramifiée ou chaîne cyclique (les cycloalcanes).

### 1-1- quelques propriétés des alcanes :

Les alcanes sont apolaires : les interactions de Van der Waals sont du type « dipôle instantané-dipôle induit ». Ces interactions sont d'autant plus fortes que les molécules sont polarisables, c'est-à-dire longues et riches en électrons. Dans la série linéaire des alcanes, la température d'ébullition croît donc avec la longueur de la chaîne.

Le tableau ci-dessous regroupe les températures d'ébullition, le point de fusion et la masse volumique des premiers alcanes linéaires.

Nom	Formule semi-développée	Point d'ébullition (°C)	Point de fusion (°C)	Masse volumique à 20°C (g/ml)
Méthane	CH <sub>4</sub>	-161,7	-182,5	0,4660 (à -164°C)
Ethane	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	-88,6	-183,3	0,5720 (à -100°C)
Propane	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-42,1	-187,7	0,5853 (à -45°C)
Butane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-0,5	-138,3	0,5787
Pentane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	36,1	-129,8	0,6262
Hexane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	68,7	-95,3	0,6603
Heptane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	98,4	-90,6	0,6837
Octane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	125,7	-56,8	0,7026
Nonane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	150,8	-53,5	0,7177
Décane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	174	-29,7	0,7299
Undécane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>	195,8	-25,6	0,7402
Dodécane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub>	216,3	-9,6	0,7487
Tridécanne	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	235,4	-5,5	0,7564

Tetradécane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	253,7	5,9	0,7628
Pentadécane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	270,6	10	0,7685
Hexadécane (cétane)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	287	18,2	0,7733
Heptadécane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	301,8	22	0,778
Octadécane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$	316,1	28,2	0,7768
Nonadécane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	329,7	32,1	0,7855
Eicosane/Icosane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$	343	36,8	0,7886
Heneicosane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{CH}_3$	100 (2 mm)	39-43	-
Docosane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_3$	369	43-46	-
Tricosane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$	-	47-50	-
Tétracosane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{CH}_3$	391	49-52	-
Pentacosane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{23}\text{CH}_3$	167-170 (0,05 mm)	53-56	-
Hexacosane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{CH}_3$	-	55-58	-
Octosane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{CH}_3$	278 (15 mm)	57-62	-
Nonacosane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{27}\text{CH}_3$	286 (15 mm)	66-63	-
Triacontane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{CH}_3$	258-259 (3 mm)	64-67	-
Tétracontane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{38}\text{CH}_3$	-	80-83	-
Tétratétracontane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{42}\text{CH}_3$	-	85-87	-
Hexacontane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{58}\text{CH}_3$	-	96-100	-

Pour une même formule brute, plus une molécule possède de ramification, plus sa température d'ébullition, est faible. Plus la chaîne carbonée d'un alcane est longue, et plus sa température d'ébullition est élevée. De même, ce résultat est valable pour la température de fusion (passage de l'état solide à l'état liquide des alcanes linéaires).



Les quatre premiers alcanes, qui ont des températures de fusion inférieures à 0°C, sont gazeux à température ambiante ; les suivants sont liquides. À partir de n=17, les alcanes sont solides à température ambiante.

On peut généraliser la règle ci-dessous aux autres familles de composés : Plus la chaîne carbonée d'un composé organique est longue, et plus ses températures de changement d'état (fusion et ébullition) sont élevées.

### 1-2- Nomenclature des alcanes

Les noms des alcanes non ramifiés (chaîne droite ou linéaire) contiennent deux parties : Une racine numérique et un suffixe.

La racine numérique indique le nombre d'atomes de carbones de la chaîne et le suffixe pour les alcanes sera *ane*. Le nom résultant de cette combinaison entre racine et suffixe est le nom fondamental.

exemple :

pour un alcane possédant quatre atomes de carbones le préfixe sera *but-* ; le suffixe sera *-ane* ; pour conduire au nom fondamental *butane*.

Le tableau ci-dessous résume le nom des douze premiers alcanes

Nombre d'atomes de carbone	Nom fondamental	Formule semi-développée
1	Méthane	CH <sub>4</sub>
2	Ethane	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
3	Propane	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
4	Butane	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
5	Pentane	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
6	Hexane	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
7	Heptane	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
8	Octane	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
9	Nonane	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
10	Décane	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
11	Undécane	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
12	Dodécane	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

Pour nommer les alcanes ramifiés il faut suivre les règles suivantes établies par l'IUPAC.

- Repérer et nommer la chaîne la plus longue que l'on puisse trouver au sein de la molécule.
- Nommer tous les groupes carbonés greffés sur la plus longue chaîne en tant que substituants alkyles
- Numéroté la chaîne la plus longue en commençant par l'extrémité la plus proche d'un substituant.
- Si deux substituants sont à égale distance des deux extrémités de la chaîne, on se base sur l'alphabet pour décider du sens de numérotage du substrat. Le substituant à énoncer le premier d'après l'ordre alphabétique est considéré comme étant fixé sur le carbone portant le plus petit chiffre.
- Ecrire le nom de l'alcane en arrangeant tout d'abord tous les substituants par ordre alphabétique (chacun étant précédé, à l'aide d'un tiret, du numéro de l'atome de carbone auquel il est rattaché), puis en y adjoignant le nom du substrat ou nom fondamental.
- Lorsqu'une molécule contient un même substituant en plusieurs exemplaires, on fait précéder le nom de celui-ci par un préfixe ad hoc tel que di, tri tétra, penta ainsi de suite. Les positions d'attache sur la chaîne parentale sont indiquées sous forme d'une séquence qui précède le nom du substituant et ces chiffres sont séparés par des virgules. Ces préfixes, de même que *sec-* et *tert-*, ne sont pas pris en considération dans l'arrangement alphabétique, sauf lorsqu'ils font partis du nom d'un substituant complexe.

### Les alcènes :

Ce sont des hydrocarbures non saturés, des atomes de la chaîne carbonée sont reliés par des liaisons doubles. Les alcanes et les alcènes non cycliques constituent les hydrocarbures non aromatiques, qui sont également désignés sous le terme hydrocarbures aliphatiques.

## 2-1- Propriétés physiques

Les alcènes ont des températures d'ébullition voisines de celles des alcanes de même chaîne. Ce sont, dans les conditions ordinaires, des gaz de  $C_2$  à  $C_4$ , des liquides à partir de  $C_5$ . Leur densité à l'état liquide est légèrement supérieure à celle des alcanes mais leur réfractivité est plus élevée. Ils sont un peu plus solubles dans l'eau que les alcanes. Leurs propriétés d'absorption permettent de les distinguer facilement de ces derniers : en ultraviolet, ils absorbent dans la région 185-195 nm. En infrarouge, et surtout en diffusion Raman, ils présentent des bandes de fréquence caractéristiques :  $\nu_{C=C}$  de 1 623 à 1 690  $cm^{-1}$  pour les alcènes tétrasubstitués, 1 643  $cm^{-1}$  pour les alcènes  $RR'C=CH_2$ , 1 658  $cm^{-1}$  pour les alcènes  $R-CH=CH-CH_3$  *cis* et 1 674  $cm^{-1}$  pour leur isomère *trans*. Le degré de substitution de la double liaison peut ainsi être déduit de l'étude du spectre IR-Raman. La R.M.N. permet également de reconnaître la présence d'hydrogènes vinyliques, portés par un carbone éthylénique, dont le déplacement chimique est situé dans le domaine 4,6 à 5,3 ppm par rapport au tétraméthylsilane.

## 2-2- Nomenclature des alcènes :

Pour les alcènes, le nom fondamental sera aussi constitué par une racine numérique et un suffixe (**-ène**).

Pour nommer un alcène, comme pour les alcanes il faut suivre les règles suivantes :

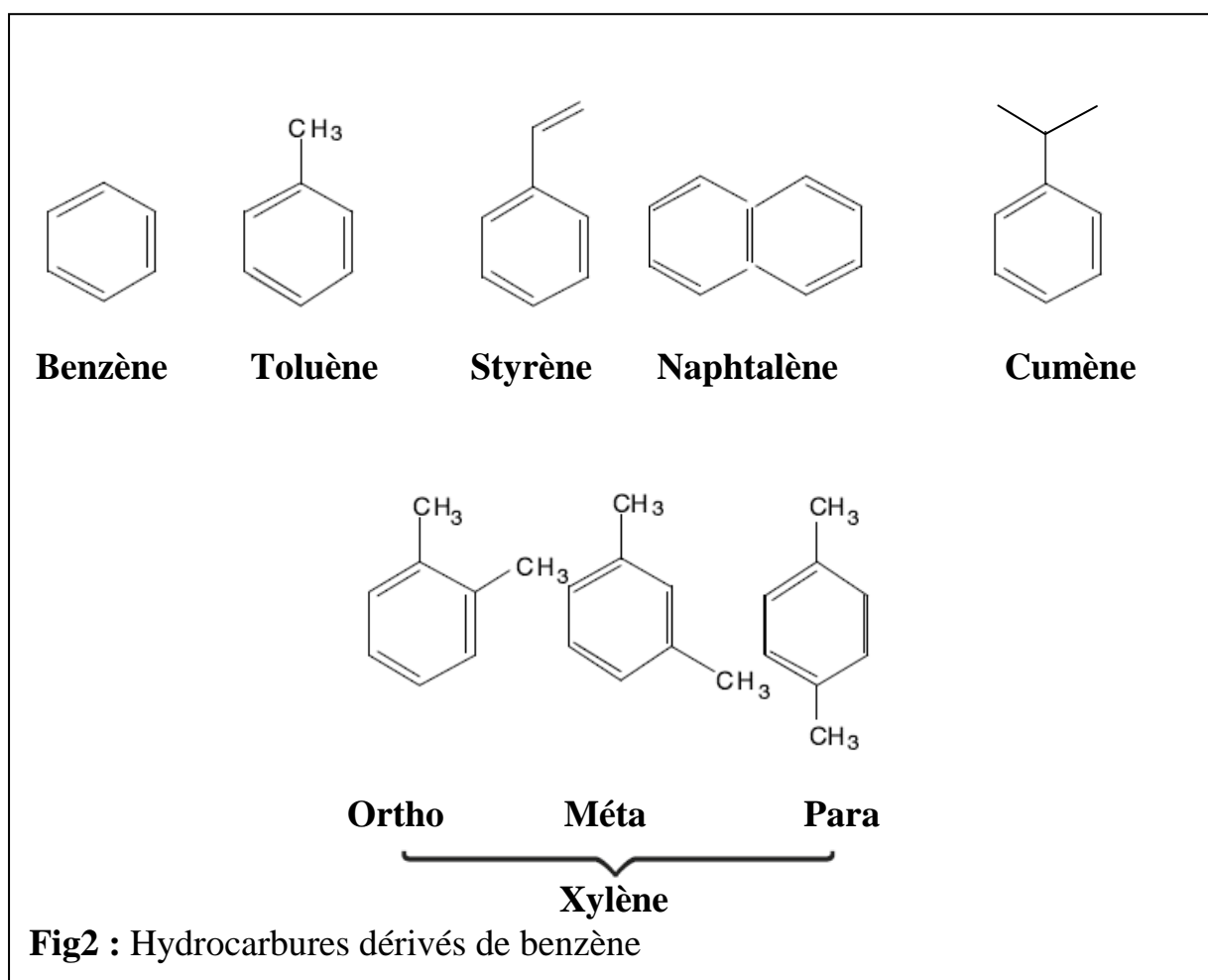
- Rechercher et nommer la plus longue chaîne qui contient les deux carbones impliqués dans la double liaison. La molécule peut présenter des plus longues chaînes carbonées, mais celles-ci sont ignorées dans la nomenclature du substrat.
- Indiquer, à l'aide d'un nombre, la localisation de la double liaison dans la chaîne principale, en commençant le numérotage par l'extrémité la

plus proche de la double liaison (indice le plus faible). Ce chiffre sera placé entre la racine numérique et le suffixe entre deux tirets. Si la double liaison (ou autres fonctions) est placée en position 1, l'indice de position peut être supprimé.

- Nommer, numéroter et arranger les substituants par ordre alphabétique. Si la chaîne de l'alcène est symétrique, il faut numéroter ladite chaîne dans le sens qui donne au premier substituant rencontré le plus petit chiffre possible.
- Identifier et préciser, s'il y a lieu, la stéréochimie de la double liaison (*E*, *Z*). Elle se place avant les substituant et entre parenthèses

### **Les hydrocarbures aromatiques :**

Ce sont des composés cycliques où alternent des simples et des doubles liaisons carbone-carbone. Le benzène est le premier composé aromatique;



**Fig2 :** Hydrocarbures dérivés de benzène

La formule brute du benzène est  $C_6H_6$ , le benzène est un hydrocarbure insaturé plan. Il possède 3 insaturations qui ne peuvent pas être localisées. Le benzène est la base de la majorité des autres composés aromatiques.

### 3-1-Propriétés physiques et chimiques

Les hydrocarbures aromatiques sont extraits du goudron de houille et sont séparés en fonction de leur point d'ébullition: jusqu'à  $100^\circ C$  pour le benzène, le toluène et les xylènes; de  $180$  à  $210^\circ C$  pour les phénols; vers  $230^\circ C$  pour le naphtalène et au delà de  $300^\circ C$  pour l'anthracène et le phénanthrène. Ces derniers composés sont solides à la température ordinaire, les premiers sont des solvants très employés mais dangereux car toxiques: on recommande en particulier aujourd'hui de proscrire le benzène pour le remplacer par le toluène, moins dangereux.

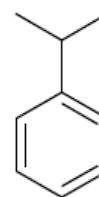
La principale réaction des composés aromatiques est la **substitution électrophile** qui ne sera pas décrit ici. Il est bon toutefois de rappeler les principaux agents de substitution.

SUBSTITUTIONS		AGENTS	REACTIFS
Nitration	$\text{NO}_2^+$ ,	ion nitronium	$\text{HNO}_3$ concentré $\text{H}_2\text{SO}_4$ concentré
Nitrosation	$\text{NO}^+$ ,	ion nitrosonium	$\text{HCl}$ $\text{NaNO}_2$ (nitrite de sodium)
Sulfonation	$\text{SO}_3\text{H}^+$ ,	ion sulfonium	$\text{H}_2\text{SO}_4$ fumant = oléum $=\text{H}_2\text{SO}_4+\text{SO}_3$
Halogénéation	$\text{Cl}^+$ ,	ion chloronium	$\text{Cl}_2$ $\text{AlCl}_3$ (catalyseur)
Acylation	$\text{R-CO}^+$ ,	ion acylium	$\text{RCO-Cl} + \text{AlCl}_3$ (catalyseur) ou $(\text{RCO})_2\text{O} + \text{AlCl}_3(-)$
Alkylation	$\text{R}^+$ ,	ion alkylum	$\text{R-Cl}$ $\text{AlCl}_3$ (catalyseur)

### 3-2- Nomenclature des aromatiques

Pour nommer les composés aromatiques monosubstitués il faut rajouter le

substituant	Benzène
-------------	---------



isopropylbenzène

nom du substituant sous forme de préfixe au mot benzène.

Pour nommer les composés aromatiques disubstitués

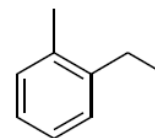
il y a trois arrangements possibles:

- les substituants peuvent être adjacents, ce que l'on désigne par le préfixe 1,2 (ou encore ortho- ou o-), positionnés en 1,3, 1,3- (préfixe

méta- ou m-), ou bien en 1,4, 1,4- (préfixe para- ou p- ). Les dits substituants sont énumérés par ordre alphabétique.

N° des positions (1,2 ou 1,3 ou 1,4) ou ortho, méta, para	tiret préfixes multiplicatifs + nom des substituants (ordre alphabétique)	Benzène
---	---	---------

substituants

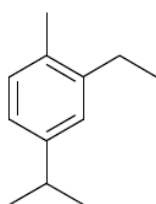


o-éthylméthylbenzène

Pour nommer les dérivés tri- ou polysubstitués, on numérote les six carbones du cycle de manière à avoir le jeu de chiffres localisateurs le plus petit possible.

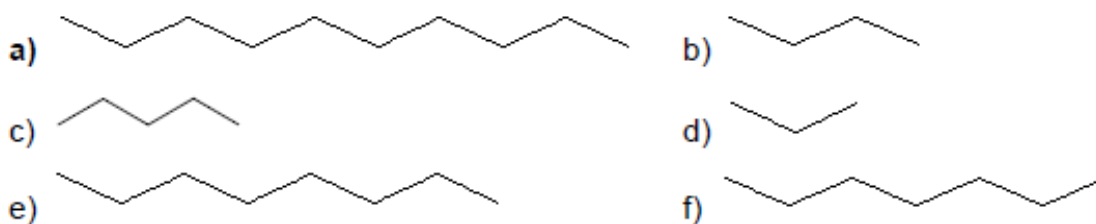
N° des positions séparées par des virgules pour chaque substituant	tiret préfixes multiplicatifs + nom des substituants (ordre alphabétique)	Benzène
---	---	---------

substituants

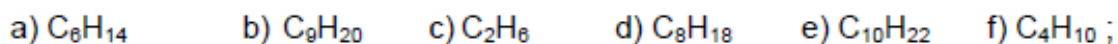


2-éthyl-4-isopropyl-1-méthylbenzène

1. Nommer, puis écrire la formule brute des alcanes suivants :

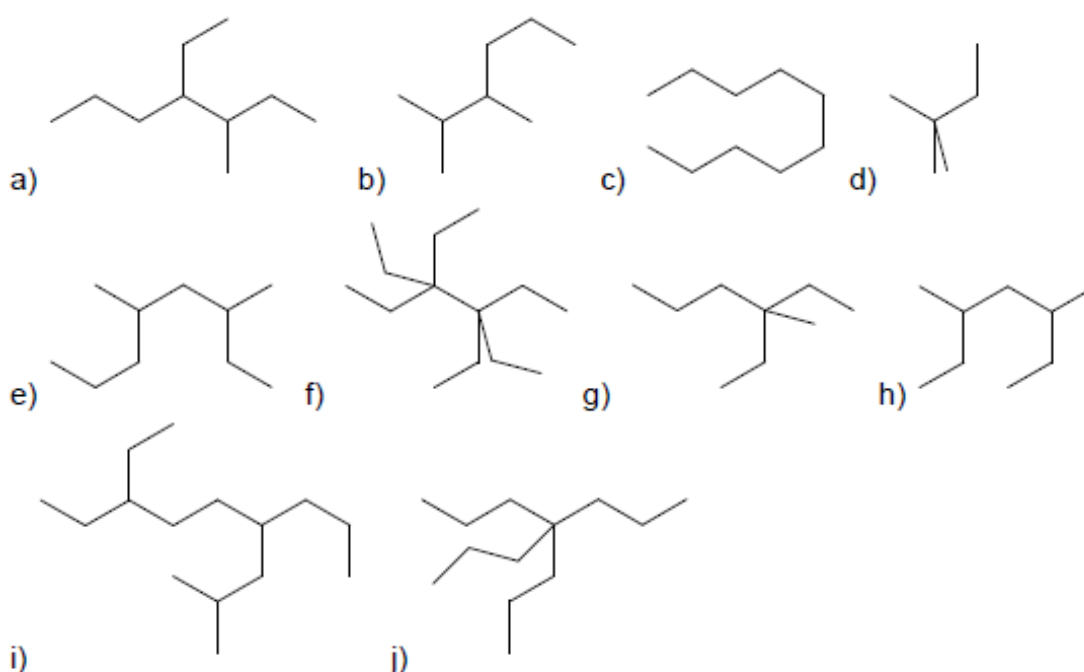


2. Nommer, puis dessiner la formule développée simplifiée des alcanes linéaires suivants :

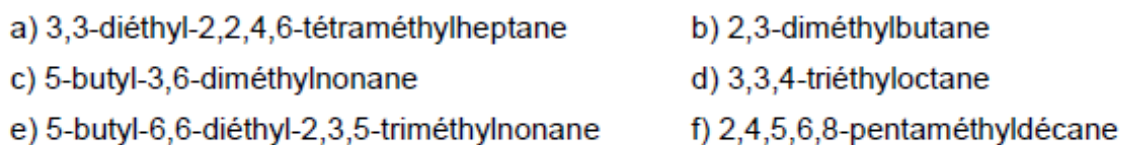


### Exercices

3. Nommer les alcanes suivants :

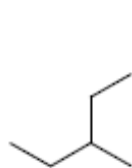


4. Dessiner la formule développée simplifiée des alcanes suivants,.

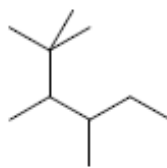
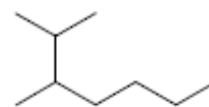
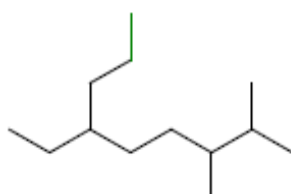




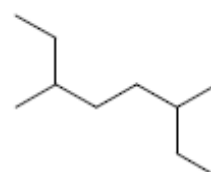
5. Les noms des molécules suivantes sont-ils corrects ? Si la réponse est non, nommer correctement la molécule.



2-éthylbutane

2-*tert*-butyl-3-méthylpentane2-*iso*-propylhexane

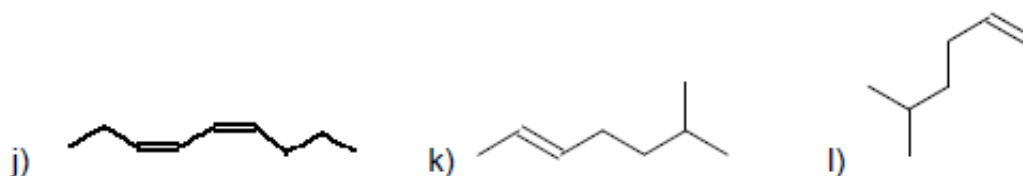
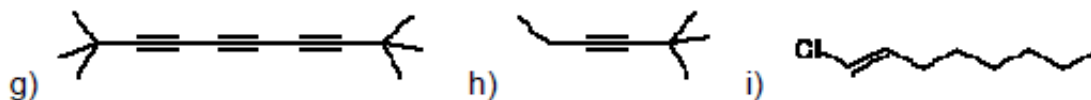
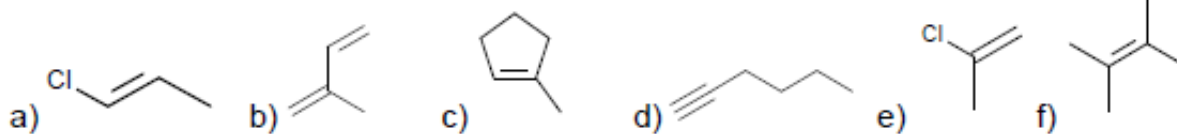
3-propyl-6,7-diméthyl-octane



2,5-diéthylhexane

6.

Nommer les composés suivants



7.

Dessiner la formule développée simplifiée du :

a) 2,4-diméthylpent-2-ène

b) hex-2-yne

c) 1,2-dibromocyclobutène

d) 2-chlorobuta-1,3-diène

e) vinylcyclopropane

f) 4,6-dipropylnon-4-ène

g) 6-méthylhept-2,4-diyne

h) 3-éthyl-1,4-diméthyl-5-*tert*-butyl-2-vinylcyclohexène

. Les noms des composés suivants sont incorrects. Expliquer pourquoi et nommer correctement les composés.

a) But-3-ène

b) Pent-3-yne

c) 2-éthylprop-1-ène

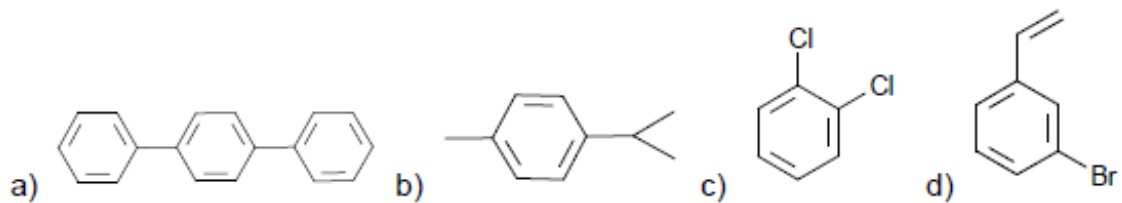
d) 2-méthylcyclopentène

e) 1-méthyl-1,3-butadiène

f) 1-méthylbut-2-ène

**8.**

Nommez les molécules suivantes :

Dessinez la formule développée simplifiée des molécules suivantes : (Nitro=  $\text{NO}_2$ )

a) isobutylbenzène

b) 4-nitrostyrène

c) *p*-chloronitrobenzène

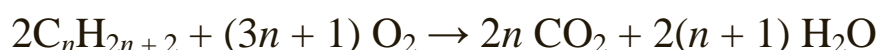
## Chapitre 1. Oxydation des hydrocarbures

L'oxydation est en principe la réaction chimique d'une substance avec l'oxygène, l'oxydation est ainsi une réaction dans laquelle, un corps perd un ou plusieurs électrons (donc l'oxydation est l'augmentation du nombre d'oxydation d'un atome).

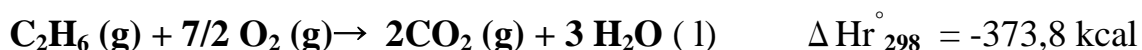
### Oxydation des paraffines

#### L'oxydation complète ou la combustion

Les paraffines comme tous les hydrocarbures peuvent réagir avec le dioxygène (O<sub>2</sub>) pour former le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et de l'eau (H<sub>2</sub>O), cette réaction est fortement exothermique :

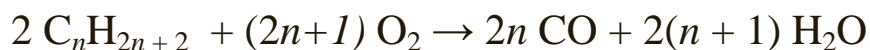


Exemple : La combustion de l'éthane C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> à 25°C et sous une atmosphère :



#### L'oxydation incomplète

Par défaut d'oxygène la combustion conduit à la formation de mono oxyde de carbone (CO) et de l'hydrogène (H<sub>2</sub>). Le CO est un gaz très toxique qui, une fois inhalé, peut se fixer sur l'hémoglobine à la place de l'oxygène et provoquer l'asphyxie. :



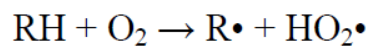
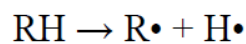
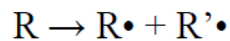
#### L'autooxydation

L'oxygène de l'air peut oxyder les alcanes à la température ambiante, cette oxydation est très lente conduit à la production des différents composés organiques oxygénés, il s'agit d'une réaction radicalaire à partir de O<sub>2</sub>, la réaction se déroule en quatre étapes : les processus d'amorçage, les

processus de propagation, les processus de ramification et les processus de terminaison.

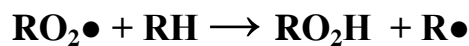
### a - Processus d'amorçage

Au cours de ce processus, l'alcane par réaction avec l'oxygène forme un radical alkyl  $R\bullet$ , par rupture d'une liaison C-C ou C-H.

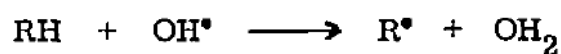
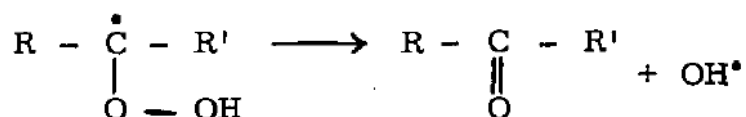
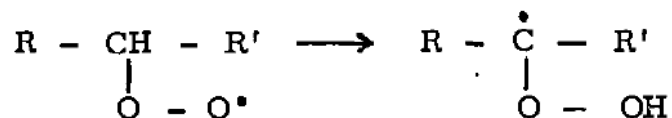
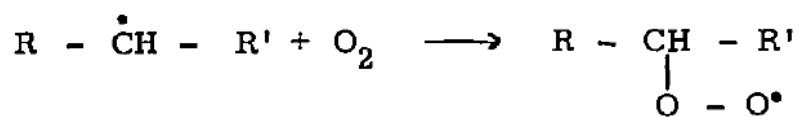


### b- Processus de propagation

La réaction de propagation se fait soit par mécanisme hydroperoxydique :

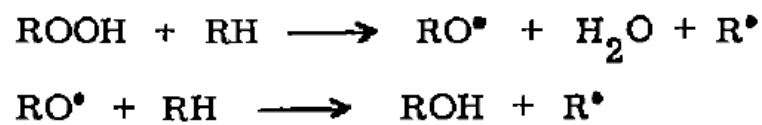


Soit à toutefois par un mécanisme cétonique :

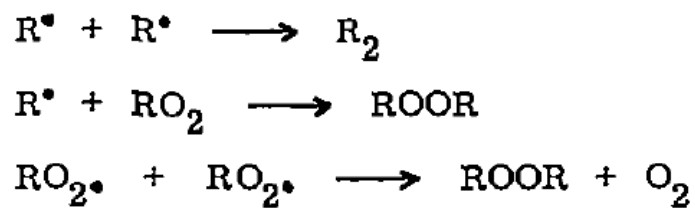


**c- Processus de ramification :**

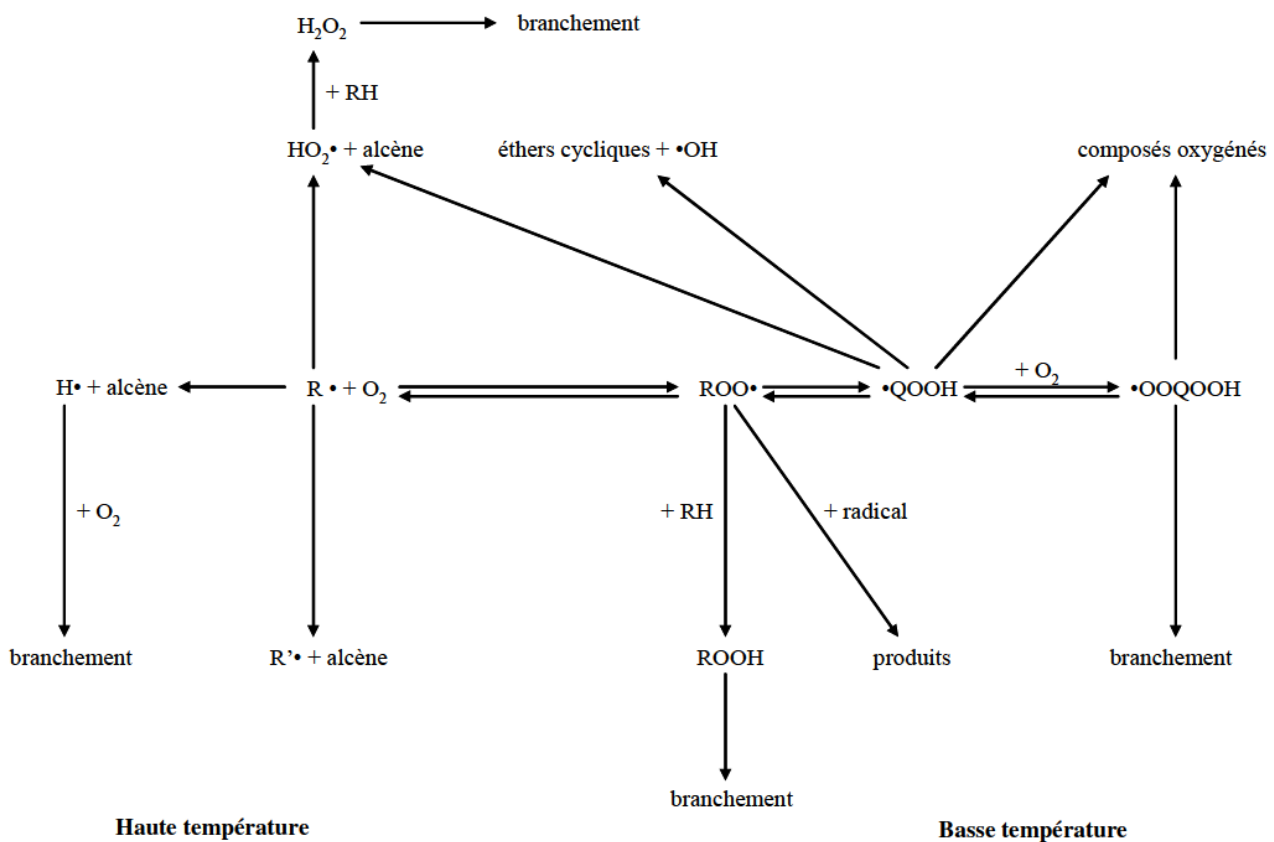
C'est une réaction en chaîne branchée, le branchement se fait à l'aide d'un hydroperoxyde.

**d- Processus de terminaison :**

Les réactions de terminaison procèdent par recombinaison de radicaux pour donner des produits finis stables :



La figure suivante (Fig.3) résume les mécanismes de l'oxydation des radicaux alkyles selon le régime de la température :



**Fig.3** L'Oxydation des radicaux alkyles à haute et basse température.

## Exercices

Exercice n° 1:

1-Écrire les formules semi-développées des alcanes suivants :

•le n-hexane    •le 2-méthylpentane    •le 2,2-diméthylbutane

2- Sont-ils des isomères ? Justifier la réponse.

3- On admet, pour simplifier, qu'une essence est constituée d'un mélange de plusieurs alcanes ayant chacun pour formule :  $C_6H_{14}$

- Écrire l'équation bilan de combustion complète de cette essence.

- L'essence précédente a un pouvoir calorifique de  $4200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et une masse volumique de  $750 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- 4- Une voiture consomme en moyenne 8 litres de cette essence pour rouler 100 km.
- a) Calculer la chaleur fournie par la combustion de l'essence lors d'un parcours de 100 km.
  - b) En supposant la combustion complète, calculer le volume de dioxyde de carbone rejeté lors du parcours de 100 km.
  - c) Commenter.

### Exercice n° 2

Le brûleur d'un appareil de chauffage utilise un mélange { air + butane }.

- 1- Parmi les formules chimiques ci-dessous, choisir celle correspondant au butane.  
 $\text{CH}_4$        $\text{C}_2\text{H}_2$        $\text{C}_3\text{H}_8$        $\text{C}_4\text{H}_8$        $\text{C}_4\text{H}_{10}$
- 2- Écrire l'équation-bilan de la combustion complète du butane.
- 3- Calculer le volume  $V_{\text{O}_2}$  de dioxygène nécessaire à la combustion complète de  $V_b = 1 \text{ m}^3$  de butane.
- 4- En déduire le volume d'air  $V_{\text{air}}$  correspondant (« air stœchiométrique »)
- 5- Le débit volumique du mélange stœchiométrique { air + butane } de ce brûleur est  $d = 25 \text{ m}^3/\text{h}$
- Quel est le consommation horaire de butane ?
- 6- Quelle est la puissance thermique théorique  $P_{\text{th}}$  de ce brûleur ?  
 Remarque : L'eau formée n'est pas condensée ; elle est à l'état vapeur.
- 7- Quel volume  $V_f$  de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau doit-on extraire de la chaufferie par heure de fonctionnement ?

8- Quelle puissance théorique  $P_{\max}$  obtiendrait-on si l'eau était entièrement condensée au niveau de la chaudière ?

9- Quelle masse d'eau  $m_{\text{eau}}$  devrait-on recueillir en une heure ?

Données:

Tous les volumes sont mesurés dans les conditions normales de température et de pression.

Le brûleur est supposé être parfaitement réglé.

Volume molaire, dans les conditions normales de température et de pression :  $V_m = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

L'air contient, en volume, 21 % de dioxygène environ.

10- Pouvoir calorifique inférieur du butane commercial :  $PCI \cong 2659 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (l'eau n'étant pas condensée).

11- Pouvoir calorifique supérieur du butane commercial :  $PCS \cong 2876 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice n° 3

On étudie la combustion complète de l'octane de formule brute  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , constituant essentiel du carburant des moteurs à essence.

Masse volumique de l'octane liquide :  $\rho = 750 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

1- Ecrire l'équation de la combustion complète de l'octane et donner le nom des produits de la réaction.

2- Le carburant, à l'état liquide dans le réservoir, est vaporisé et mélangé avec l'air avant d'être introduit dans les quatre cylindres d'un moteur à essence quatre temps. Au cours d'un essai à vitesse de rotation constante, la puissance mécanique utile de ce moteur est égale à  $P_u = 16 \text{ kW}$ . Son rendement  $\eta$  est de 30 %.

a) Calculer la puissance  $P_a$  fournie par la combustion dans le moteur.



- b) En déduire l'énergie, exprimée en joules, consommée en une heure de fonctionnement.
- c) Le pouvoir calorifique de l'octane vaut  $P_c = 5,0 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Vérifier que la consommation horaire de carburant vaut  $38 \text{ mol/h}$

3- On place le moteur sur un banc d'essais, afin de déterminer la masse de dioxyde de carbone rejeté

dans l'atmosphère au cours de la combustion. L'essai dure 2 min.

a) Calculer la quantité de matière d'octane (en mol) consommé au cours de cet essai.

b) En déduire la quantité de matière de dioxyde de carbone émis.

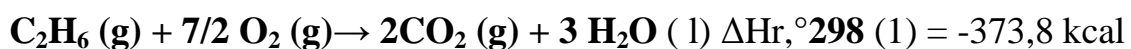
c) Les mesures réalisées aboutissent à une masse de 450 g de dioxyde de carbone émis. Montrer

que cette valeur est conforme au résultat

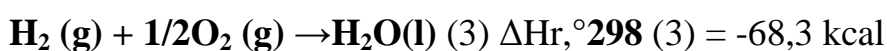
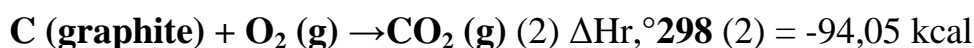
obtenu à la question 3 b).

#### Exercice n° 4

Considérant la combustion de l'éthane  $\text{C}_2\text{H}_6$  (g) à  $25^\circ\text{C}$  et sous une atmosphère :



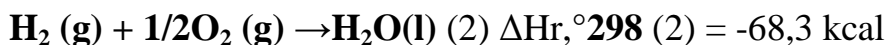
Connaissant l'enthalpie molaire standard de formation du dioxyde de carbone et de l'eau liquide :



En déduire la chaleur molaire standard de formation de l'éthane  $\Delta H_f^\circ, ^\circ 298$  ( $\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}$ )

**Exercice n° 5**

L'enthalpie molaire de combustion de méthane à 25°C et sous une atmosphère est égale à -212,8 kcal. Connaissant les enthalpies des réactions suivantes :



a) Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux  $\Delta H_{f, 298} (\text{CH}_4, \text{g})$ .

b) Calculer l'enthalpie molaire de combustion du méthane sous une atmosphère et à la température de 1273 K, en utilisant la méthode du cycle et la loi de Kirchhoff.

On donne les chaleurs molaires (supposées constantes entre 298 et 1273K) des corps suivants :

$$C_p (\text{CH}_4, \text{g}) = 13,2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p (\text{O}_2, \text{g}) = 7,6 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{CO}_2, \text{g}) = 11,2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 9,2 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 18,0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

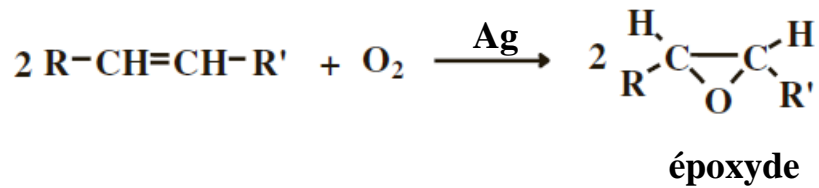
L'enthalpie de vaporisation de l'eau est :  $\Delta H_{\text{vap}, 373}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 9,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$

**L'oxydation des alcènes**

On distingue deux types d'oxydation : oxydation avec l'ouverture de la double liaison (oxydation ménagée ou douce) et l'oxydation avec la rupture de la double liaison (oxydation brutale).

**L'oxydation ménagée ou douce****L'époxydation**

L'oxygène de l'air, en présence d'argent, oxyde un alcène en époxyde.

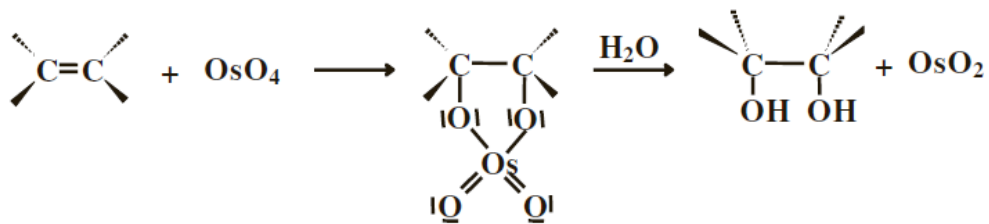


On peut obtenir un époxyde avec l'utilisation d'un péraoxyde :

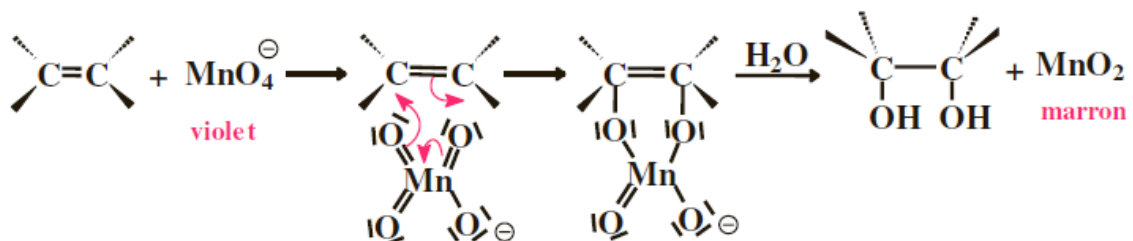


### Réaction de formation de diol

Le tétraoxyde d'osmium ( $\text{OsO}_4$ ) peut réagir avec un alcène pour donner un diol, cette réaction est équivalente à une addition *syn* de deux groupements hydroxyles ( $\text{OH}$ ).



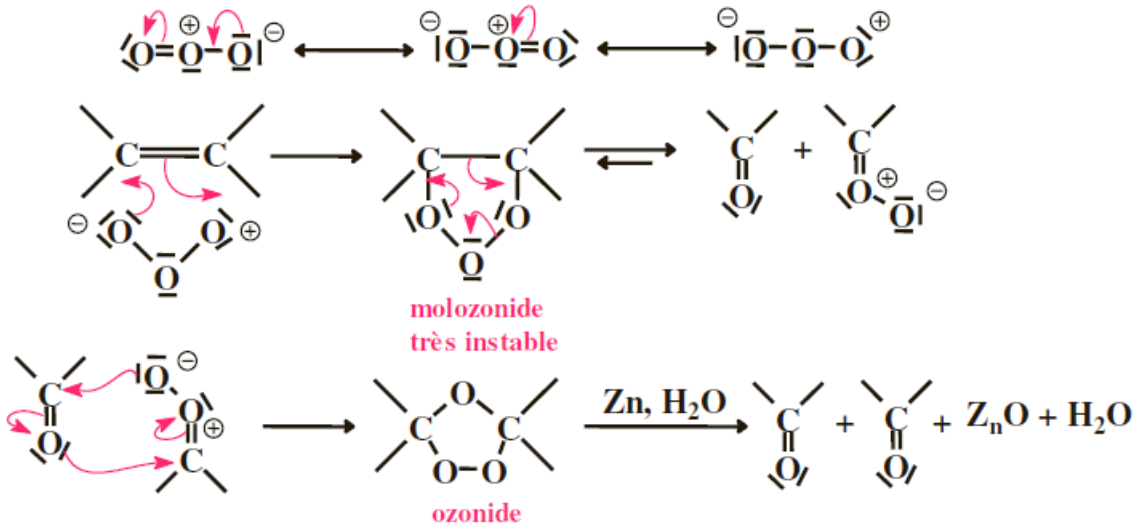
L'utilisation du permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) dilué conduit au même résultat :



## L'oxydation brutale

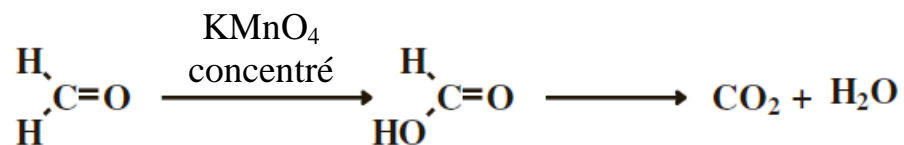
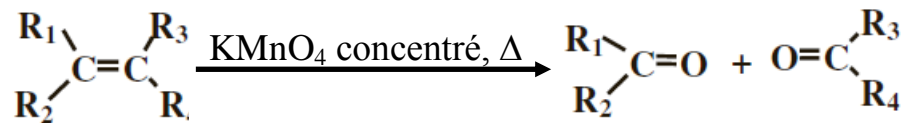
### L'ozonolyse

Un alcène peut réagir avec l'ozone ( $O_3$ ) pour produire des aldéhydes et/ou des cétones :



### L'oxydation par des oxydants forts

L'oxydant fort comme le permanganate de potassium concentré entraîne la rupture de la double liaison  $C=C$  et conduit à la formation des aldéhydes et/ou des cétones. Dans le cas de formation d'un aldéhyde, l'aldéhyde formé est transformé en acide par oxydation :

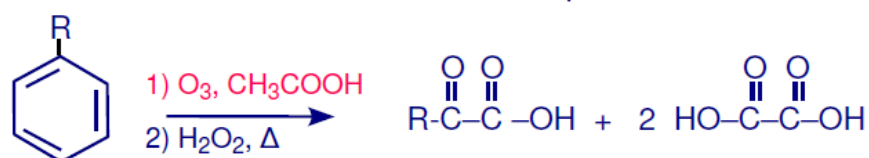
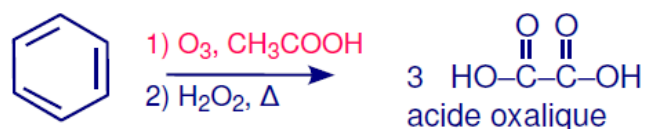
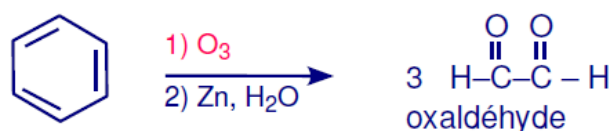


## L'oxydation des aromatiques

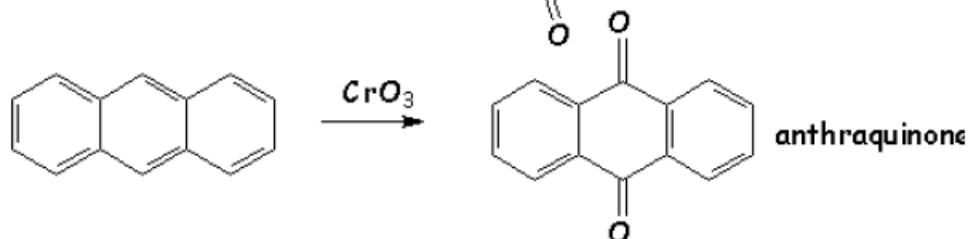
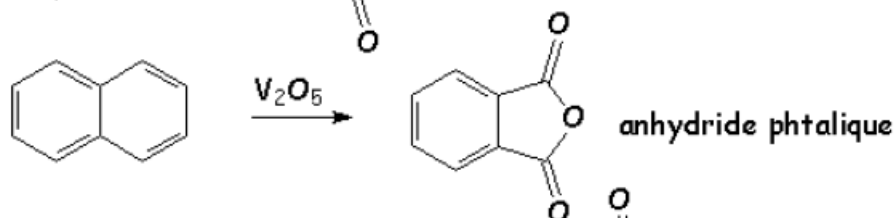
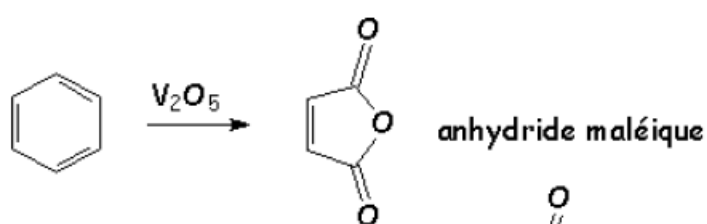
L'oxydation du cycle benzénique est très difficile, on s'intéresse par l'oxydation des chaînes latérales.

### L'oxydation du cycle

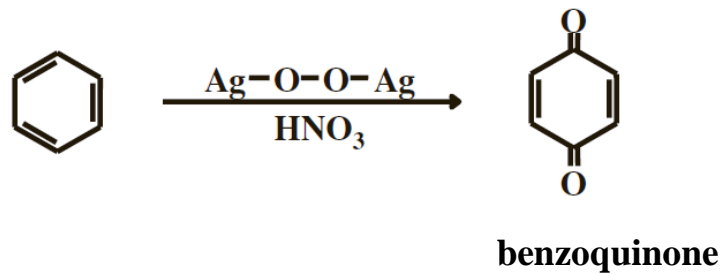
a- **Ozonolyse : l'oxydation par l'ozone O<sub>3</sub> du benzène conduit au** différents produits selon les catalyseurs utilisés.



b- **L'oxydation par V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : L'oxydation industrielle par V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> donne des produits importants :**

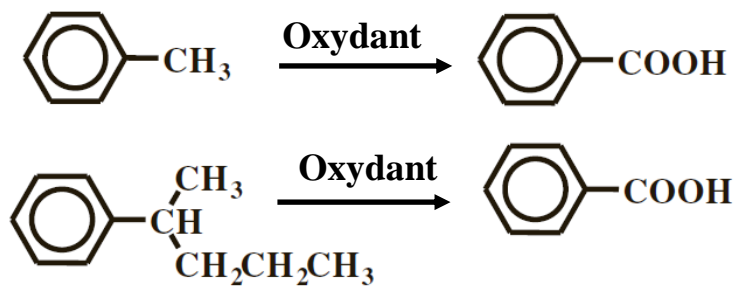


### L'oxydation par le peroxyde d'argent ( $\text{Ag}_2\text{O}_2$ )



### L'oxydation des chaînes latérales

a- Avec un oxydant fort tels que  $\text{KMnO}_4$  ou  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  en obtien un acide carboxylique :



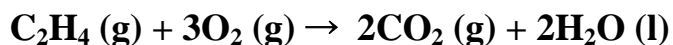
b- L'oxydation douce

L'oxygène de l'air oxyde le cumène en milieu acide pour la production du phénol et de l'acétone :



### Exercice

La combustion d'une mole d'éthylène dans les conditions standards suivant l'équation fournit au milieu extérieur 1387,8 kJ.



En utilisant les enthalpies molaires standards de formation et les énergies des liaisons ainsi que l'enthalpie de sublimation du carbone  $\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{C}(\text{g})$

$\Delta H^\circ_{\text{sub}} (\text{C}, \text{s}) = 171,2 \text{ kcal mol}^{-1}$  ,  $\Delta H_f^\circ, 298 (\text{CO}_2, \text{g}) = -393 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et

$\Delta H_f^\circ, 298 (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -284,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

1. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ .

2. Calculer l'énergie de liaison  $\text{C} = \text{C}$  dans  $\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g})$

Liaison	H-H	C-H	C-C
$\Delta H^\circ_{298} (\text{liaison})$	- 434,7	- 413,8	- 263,3
( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )			

## Chapitre 2. Déshydrogénation et hydrogénation

### Généralités

Les réactions de déshydrogénation ce sont des réactions d'élimination d'hydrogène, par contre les réactions d'hydrogénation ce sont des réactions d'addition d'hydrogène. La réaction d'hydrogénation est exothermique et la la réaction deshydrogéntion est endothermique.

### L'hydrogénation

Les réactions d'hydrogénation sont des réactions équilibrées. Pour obtenu des molécules saturées il faut travailler à des températures faibles et des pressions d'hydrogène élevées. Les faibles températures nécessitent l'utilisation des catalyseurs actifs et les hautes pressions influentes sur les coûts d'installation élevés. Le tableau suivant regroupe les enthalpies de réaction de l'hydrogénation de quelques hydrocarbures insaturés :

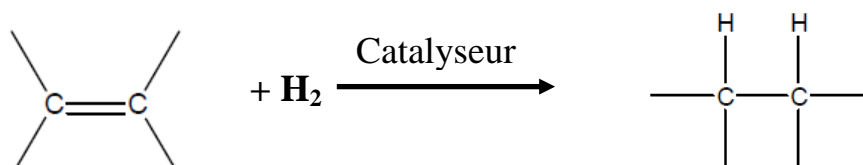
Enthalpies de réaction, mesurées à 82 °C, pour l'hydrogénation de quelques hydrocarbures insaturés

Réaction	$-\Delta H$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )
<b>Acétyléniques</b>	
acétylène → éthylène .....	177
propyne → propylène .....	166
2-butyne → 2-butène .....	154
<b>Diéniques</b>	
propadiène → propylène .....	172
1,3-butadiène → 1-butène.....	110
<b>Oléfines</b>	
éthylène → éthane.....	136
propylène → propane .....	125
2-butène (cis) → butane .....	120
2-butène (trans) → butane .....	116
cyclohexène → cyclohexane .....	120
styrène → éthylbenzène.....	118
<b>Aromatiques</b>	
benzène → cyclohexane .....	208



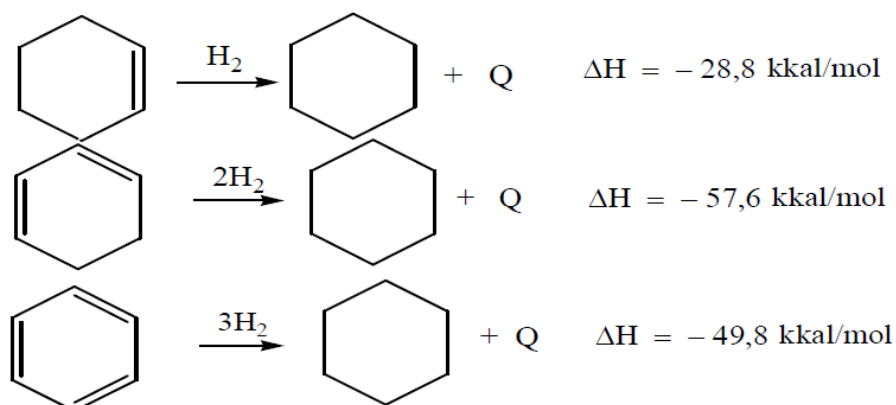
Les catalyseurs les plus utilisés dans le domaine des hydrocarbures sont des les métaux (Ni Raney, Pd, Pt, Rh...) et des sulfures.

La réaction de l'hydrogénation n'est pas ionique ; Elle se fait par activation du dihydrogène  $H_2$  à la surface du catalyseur.



### Hydrogénation des aromatiques

L'hydrogénation benzène et des leur dérivés des conditions dures : catalyseur actif, forte pression (50 à 100 bar), température élevée (au moins 100 °C). Elle conduit au cyclohexane et leur dirévés, car les cyclohexadiènes et le cyclohexène obtenus au cours du processus sont plus réactifs que le benzène face au dihydrogène. Cette réaction est utilisée dans l'industrie pour la préparation de cyclohexane.



Le diagramme suivant montre les d'enthalpies molaires standards d'hydrogénation du benzène, du cyclohexène, du cyclohexa-1,3-diène et de l'hypothétique cyclohexatriène en cyclohexane. En prenant pour niveau de référence le cyclohexane.

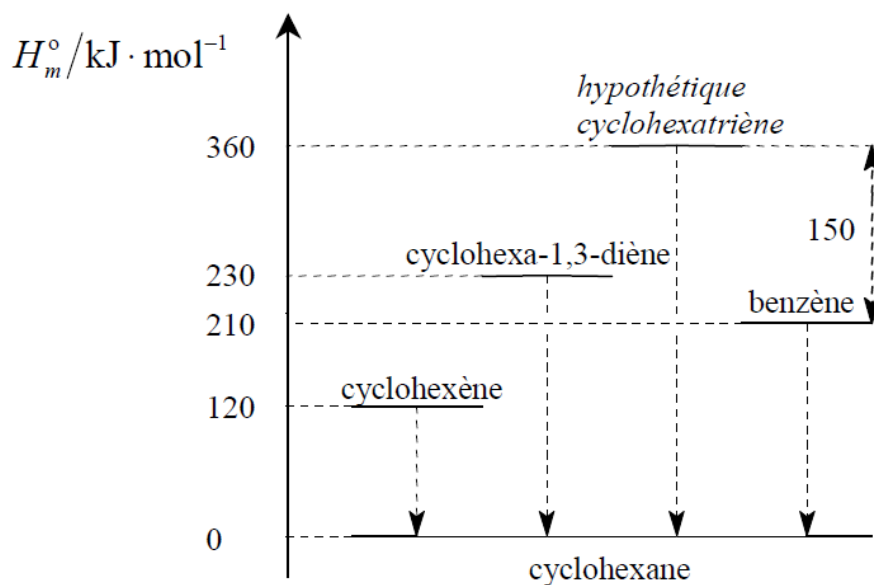
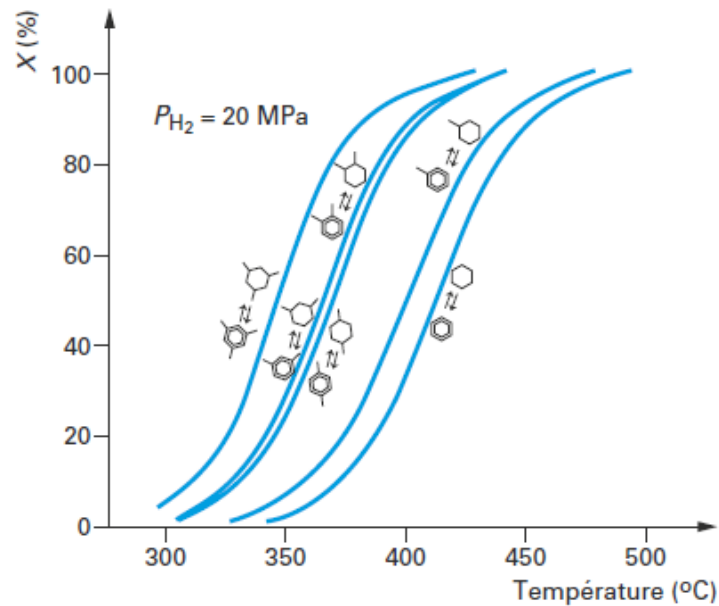


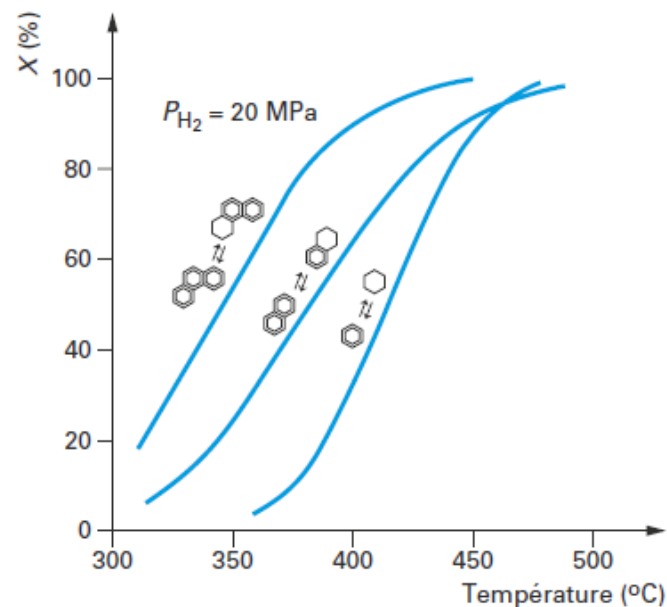
Fig4. Diagramme d'enthalpie molaire standard d'hydrogénation

### 3-1-Équilibre d'hydrogénation des aromatiques



$X$  taux d'aromatique résiduel dans le mélange total, après hydrogénation

- (a) influence du degré de substitution du noyau benzénique sur l'équilibre d'hydrogénation du benzène, du toluène, des xylènes et du mésitylène



$X$  taux d'aromatique résiduel dans le mélange total, après hydrogénation

- (b) influence du nombre de noyaux benzéniques sur l'équilibre d'hydrogénation du benzène, du naphthalène et du phénanthrène

### Cinétique de l'hydrogénation

La vitesse globale d'une hydrogénation peut être contrôlée soit par la **vitesse chimique de la réaction**, soit par la **vitesse de transfert des réactifs**. Nous allons très rapidement préciser ici quelques points particuliers aux hydrogénations.

Soit une réaction :  $A + n H_2 \rightarrow B$

avec  $k$  constante de vitesse.

De manière générale, lorsque la vitesse de réaction est limitative, elle peut se mettre sous la forme générale :

$$v = k \frac{K_A[A]}{1 + K_A[A] + K_B[B] + \sum K_{I_j}[I_j]} \frac{K_H P_{H_2}}{1 + K_H P_{H_2}} \quad (1)$$

avec [ ] concentrations des différentes espèces,

$K$  constantes d'adsorption respectives,

$I$  représentant de tous les autres composés présents dans le milieu réactionnel.

La constante de vitesse  $k$  n'est fonction que de la nature du catalyseur et du nombre de sites catalytiques.

À noter par ailleurs que cette expression de vitesse implique l'hypothèse d'une absence de compétition d'adsorption entre l'hydrogène et les hydrocarbures, hypothèse généralement vérifiée expérimentalement lorsque l'hydrocarbure A est présent dans le milieu réactionnel.

Certaines réactions d'hydrogénation sont très rapides et leur vitesse peut être contrôlée par la vitesse du transfert de matière interne ou externe au grain de catalyseur. Il existe en effet deux types de limitations au transfert de matière :

- **limitation au transfert externe** ; le transfert de matière dans l'écoulement autour des grains de catalyseur limite le flux des réactifs vers le catalyseur et réduit le flux réactionnel global ;
- **limitation au transfert interne** ; le transfert de matière à l'intérieur du grain de catalyseur sous la forme de la diffusion des réactifs au travers des pores du catalyseur limite le flux de ces réactifs vers les sites actifs et réduit le flux réactionnel global. La vitesse apparente de la réaction est dans ce cas plus faible que la vitesse de réaction intrinsèque au catalyseur, et l'énergie d'activation

apparente est plus faible que l'énergie d'activation intrinsèque au catalyseur.

Lorsque cette énergie d'activation est très faible, typiquement inférieure à 10 à 15 kJ/mol, elle traduit principalement l'impact de la température sur les phénomènes d'adsorption et de diffusion, la température n'ayant quasiment plus d'impact sur la vitesse de réaction. La réaction est dans ce cas considérée comme totalement limitée par le transfert de matière externe au grain. Le transfert de l'hydrogène depuis la phase gazeuse en écoulement autour des grains de catalyseur vers les sites catalytiques est potentiellement un transfert limitant pour les réactions d'hydrogénation.

De la même façon, le transfert de matière par diffusion au sein des pores du catalyseur peut limiter la vitesse de la réaction en créant un gradient de concentration entre la surface externe du catalyseur et les sites catalytiques situés au sein des pores du catalyseur.

La concentration en réactif est alors plus faible au voisinage des sites qu'au niveau de la phase fluide et la vitesse de réaction est ainsi plus faible que si les sites étaient en contact avec la concentration des réactifs en phase fluide. L'énergie d'activation apparente représente dans ce cas environ la moitié de l'énergie d'activation intrinsèque au catalyseur.

Ces phénomènes se traduisent également par des changements d'ordre de réaction par rapport aux réactifs. Dans le cas de réactions de type hydrogénations sélectives, ils peuvent avoir pour conséquence des modifications de la sélectivité en produit recherché. En effet, les transferts de matière, externe et/ou interne dépendent de la concentration en réactifs, ce qui induit des différences entre les flux de matière de chacun des réactifs et peut créer une sélectivité différente entre les produits formés.

### **Procédé d'hydrogénation**

La mise au point d'un procédé consiste essentiellement à sélectionner le meilleur **réacteur** possible en tenant compte des caractéristiques de l'hydrogénation envisagée, en particulier la quantité d'énergie thermique à éliminer pour ces réactions très exothermiques et la vitesse de la transformation chimique pour ces réactions très rapides.

Le choix d'un **système adapté d'élimination de l'énergie thermique** permet d'éviter les points chauds dangereux et générateurs de réactions parasites. À l'exception des coupes les plus légères, les réacteurs fonctionnent avec les **réactifs en phase liquide**, elle même au contact du catalyseur. Cela permet une

meilleure efficacité thermique pour évacuer les calories produites par la réaction dans le grain de catalyseur. L'excès d'enthalpie est ainsi transféré à l'écoulement liquide et est ensuite évacué :

- soit par circulation de l'effluent au travers d'un **échangeur externe** au réacteur. La phase liquide de cet effluent refroidi est ensuite réinjectée en entrée du réacteur en mélange avec la charge non hydrogénée. Cela permet une dilution thermique de l'enthalpie de réaction dans la phase liquide au sein du réacteur et limite ainsi les gradients thermiques dans le réacteur ;
- soit par circulation d'un fluide caloporteur dans des tubes en contact avec les tubes contenant le catalyseur et la charge. Il s'agit dans ce cas d'un **réacteur échangeur multitubulaire** ;
- soit par circulation d'un fluide caloporteur dans des sections d'échangeurs situées entre deux lits catalytiques. Il s'agit dans ce cas d'un **réacteur échangeur à multilits adiabatiques**. Ce type de réacteur est pour l'instant réservé à des réacteurs de petites capacités et est issu du développement d'échangeurs à plaques multifonctionnels.

La rapidité de la réaction implique un dimensionnement du réacteur tel que la vitesse globale de transformation ne soit contrôlée, dans la mesure du possible, que par la **cinétique chimique**. Ainsi, le transfert de matière externe au catalyseur ne doit pas influencer sur le flux global de réaction. Pour cela, les flux de transferts de matière gaz/liquide et/ou liquide/solide doivent être suffisamment

élevés dans le lit catalytique.

Les deux grands types de réacteurs utilisés et leurs applications sont résumés dans le tableau suivant.

Un autre type de réacteur consiste à combiner des sections catalytiques à l'intérieur d'une colonne de distillation. Ce type de réacteur multifonctionnel couplant la réaction et la séparation est surtout avantageux dans le cas de réactions équilibrées.

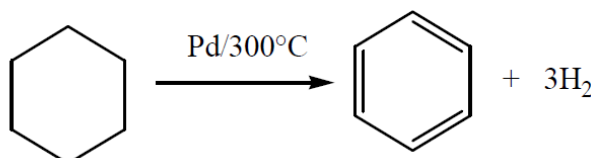
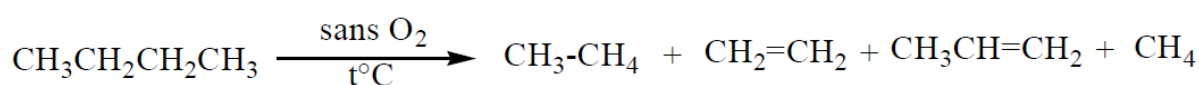
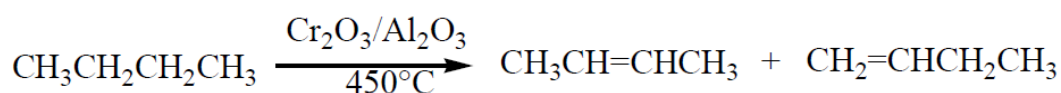
Tableau choix des réacteurs

Types de réacteur		Moyens d'éliminer la chaleur dégagée	Applications
Lit fixe avec gradient de concentration (LFGC) en phase liquide ou gazeuse ou en phase mixte gaz/liquide	Monotubulaire	Recyclage du produit après circulation dans un échangeur externe Vaporisation partielle	Hydrogénations partielles ou sélectives
	Échangeur multitubulaire	Échange thermique entre fluide caloporteur et paroi des tubes catalytiques	
	Multilits adiabatiques	Échange thermique entre fluide caloporteur et réactif entre deux lits fixes successifs	
Lit agité à concentration stationnaire (LACS) en phase liquide		Circulation forcée dans la boucle d'échange thermique extérieure et évaporation du produit de la réaction	Hydrogénations complètes

## Déshydrogénation

La réaction de déshydrogénation est une réaction d'élimination de deux atomes d'hydrogènes, cette réaction est fortement endothermique, elle est favorisée par l'augmentation de la température et la bassement de la pression partielle du dihydrogène. L'un des problèmes rencontrés au cours d'une déshydrogénation est la formation du coke qui contamine le catalyseur. La déshydrogénation est la procédé de synthèse des oléfines a partir des paraffines et les aromatiques a partir des cyclanes.

### 6-1- Déshydrogénation des alcanes et des cyclanes



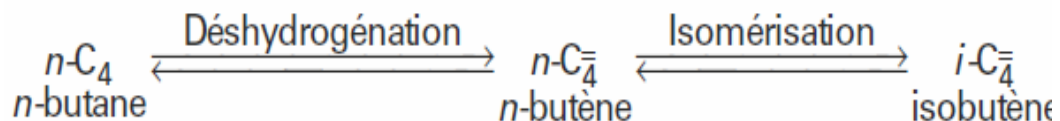


## 6-2- Déshydroisomérisation du *n*-butane

C'est un processus en deux étapes :

- Déshydrogénation, généralement sur le platine ;
- Isomérisation squelettale des *n*-butènes sur des sites acides protoniques.

Le schéma réactionnel simple de la déshydroisomérisation du *n*-butane :



## 6-3- Procédés industriels

Les procédés industriels les plus utilisés pour la production des alcènes à partir des alcanes sont :

- a) Procédé Catofin ce procédé caractérisé par :
  - Réacteurs adiabatiques avec un lit fixe ;
  - Température entre 525 et 635°C ;
  - Catalyseur à base de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ;
  - Réacteurs montés en parallèle.
- b) Le procédé STAR est caractérisé par :
  - Réacteurs isothermes avec un lit fixe ;
  - Catalyseur à base de Pt /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ;
  - Température entre 510 et 620°C ;
- c) Le procédé FBD-4 :
  - Réacteurs isothermes à lit catalytique fluidisé ;
  - Température comprise entre 525 et 580°C ;
  - Le catalyseur est à base de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- d) Procédé Oleflex :
  - Réacteurs adiabatiques avec un lit transporté ;
  - Catalyseur à base de Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec une régénération permanente.

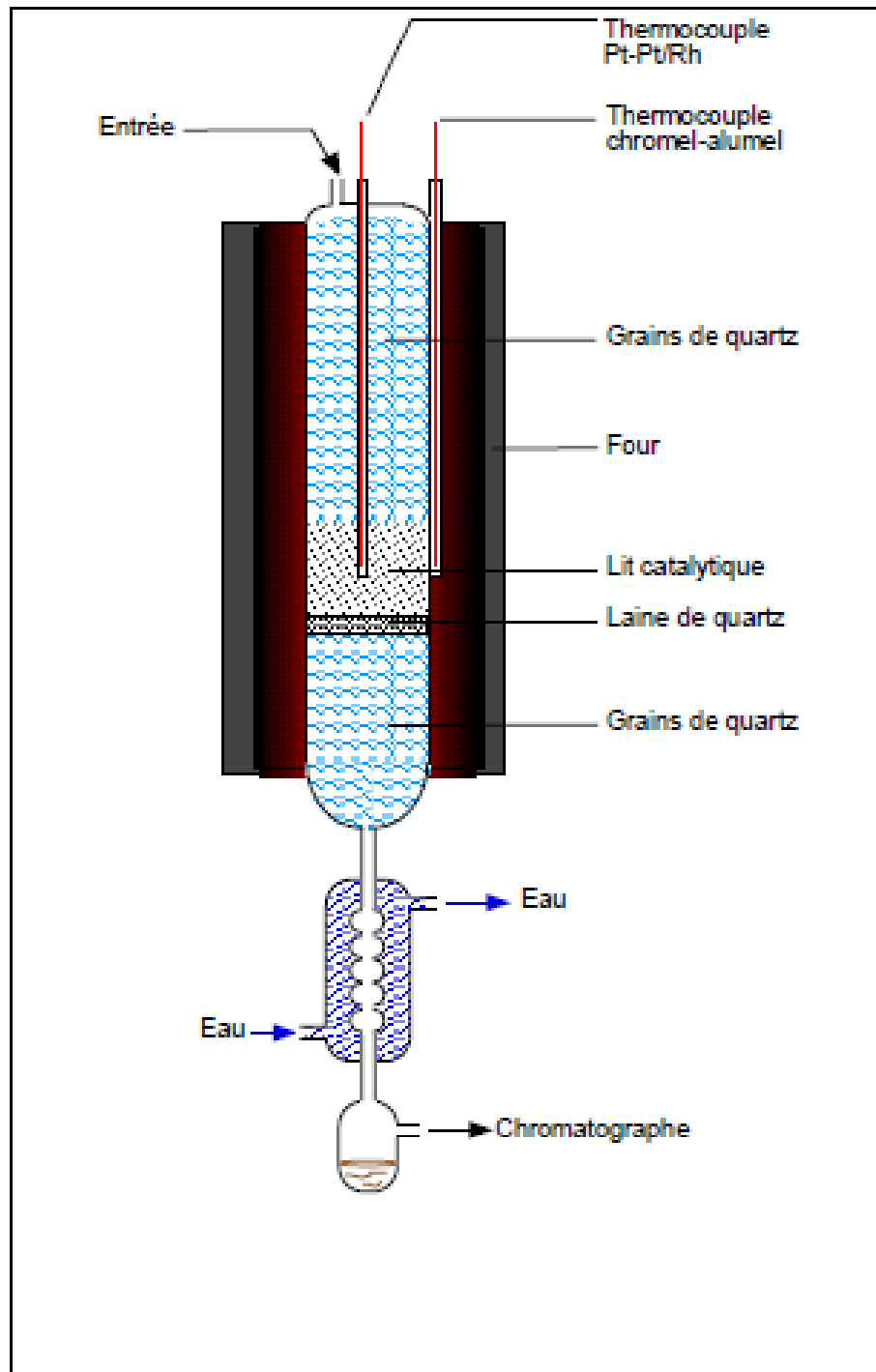


Schéma du réacteur utilisé pour la déshydrogénation oxydante du *n*-butane.

## Exercices

### EXERCICE N°1

On réalise en présence d'un catalyseur peu actif l'hydrogénation du but-1-yne on obtient un composé (A).

1. Ecrire l'équation d'hydrogénation du but-1-yne et préciser le nom et formule semi développée de A.

2. Par hydratation de A on obtient un mélange de deux composés B et C. Ecrire l'équation de l'hydratation de A et donner les formules semi développées et les noms de B et C.

3. B est le produit majoritaire. on verse une masse de B sur 40g de sodium. on recueille 3,36L d'un gaz qui fait une détonation en présence d'une flamme.

3.1. Ecrire l'équation de la réaction.

3.2. Déterminer la masse m de B versée et la masse de sodium restante. On donne volume molaire  $V_m = 22.4 \text{ mol/L}$ .

4. La déshydratation intermoléculaire de B donne un composé D. Ecrire l'équation de déshydratation et préciser le nom de B.

### EXERCICE N°2

Un hydrocarbure (A) de même famille que l'éthyne, a une masse de carbone 9 fois celle de l'hydrogène.

1°) Déterminer la formule brute, la formule semi développée et le nom de (A)

2°) L'hydrogénation de (A) en présence du palladium désactivé aboutit à un composé organique(B)

Ecrire l'équation de la réaction en précisant le nom de (B),

3°) L'hydratation de (B) (réaction avec l'eau) fournit un nouveau corps organique (C).

a) quelle est la famille chimique de(C)

b) Ecrire l'équation de la réaction et montrer qu'on obtiendra deux isomères qu' on précisera le nom de chacun de celui qui est majoritaire.

4°) L'hydrogénation de(A) en présence d'une poudre de nickel donne un composé organique(D) Ecrire l'équation de la réaction correspondante et nommer (D)

### EXERCICE N°3

Un hydrocarbure A renferme ,en masse 85,7% de carbone . A décolore l'eau de brome et s'hydrogène catalytiquement pour donner B dont la densité par rapport à l'air vaut 2 , 00

1. Que peut on dire de A ?
2. En déduire la formule de A. Peut on écrire la formule brute de A ? de B ? Justifier.
3. A fixe rapidement le chlorure d'hydrogène pour donner le 2-chloro-2-méthylpropane.En déduire la formule semi développée de A.
4. Ecrire la réaction d'hydratation de A.Préciser le catalyseur de la réaction.
5. Quel polymère peut-on obtenir à partir de A ?

### EXERCICE N°4

Un mélange gazeux est formé de dihydrogène et deux hydrocarbures dont les molécules renferment le même nombre d'atomes de carbone. L'un des hydrocarbures est un alcane l'autre est un alcène.

1. Donner la formule brute générale d'un alcane et d'un alcène.
2. 100cm<sup>3</sup> de ce mélange est chauffé en présence de nickel et donne en fin de réaction un produit unique dont le volume est de 70 cm<sup>3</sup>.
  - 2.1. Que s'est il passé ? Ecrire la ou les équations de réactions qui ont eu lieu dans le mélange.
  - 2.2. Déterminer la composition en volume du mélange initial.
3. La combustion complète d'un mélange de 70cm<sup>3</sup> de l'alcène et de l'alcane précédents donne 210cm<sup>3</sup> de dioxyde de carbone.
  - 3.1. Ecrire les équations de réactions de combustion complète des deux hydrocarbures.
  - 3.2. Trouver les formules brutes des deux hydrocarbures.

#### EXERCICE N°5

Un alcène A réagit avec le bromure d'hydrogène et composé un composé B qui contient 52.9% en masse de brome 1. Déterminer les formules brutes de B et A.

2. En déduire leurs formules semi développées possibles ainsi que leurs noms. Préciser celles qui donnent lieu a des stéréo-isomères Z-E.
3. Parmi les isomères de A on s'intéresse aux trois isomères A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> qui donnent par hydrogénation le même produit C . Quels sont les formules semi développées et le nom de C ?

Un composé organique C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> est constitué, en masse, de 85,7 % de carbone et de 14,3 % d'hydrogène.

1° Calculer le rapport  $\frac{y}{x}$ . En déduire à quelle famille ce composé appartient, sachant que sa chaîne carbonée est ouverte.

2° Indiquer les formules semi-développées et les noms de tous les composés tels que  $x = 5$ .

3° L'hydrogénation de l'un de ces composés conduit au méthyl-2 butane. Peut-on en déduire quel est ce composé ?

#### Exercice n°6

Un corps A de masse molaire 78g/mol renferme en masse 92.3% de carbone et 7.7% d'hydrogène.

- 1) Trouver la formule brute du composé.
- 2) Ce composé réagit avec le dihydrogène et donne du cyclohexane.
  - a) Nommer le corps A et donner sa formule développée.
  - b) Ecrire l'équation de la réaction. Quel est le nom de la réaction correspondant?
- 3) Quel volume de dihydrogène mesuré dans les CNTP faut-il utiliser au cours de la réaction si on utilise 19.5g du composé A ?

## Chapitre 3. Alkylation

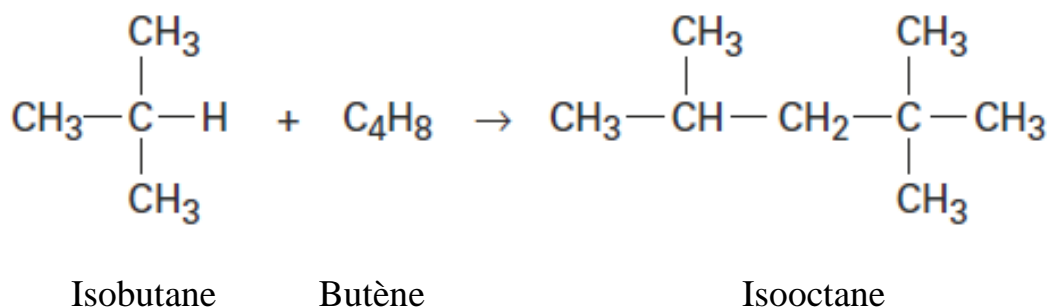
### Généralités

L'alkylation est la réaction d'addition ou de substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement alkyl, elle conduit à l'augmentation du nombre d'atomes de carbone d'un hydrocarbure et donc l'augmentation du nombre d'octane. Les réactions d'alkylation sont exothermiques. Le produit d'alkylation est nommé alkylat.

### L'alkylation des oléfines par les paraffines

#### 2-1- L'addition de l'isobutane sur les butènes pour donner l'isooctane :

Cette réaction s'effectue en présence de catalyseurs acides (l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  à 98 % en masse et l'acide fluorhydrique Anhydre HF).

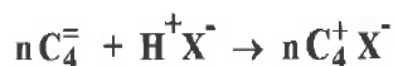


Cette réaction d'addition est exothermique avec  $\Delta H = -84 \text{ kJ/mol}$ .

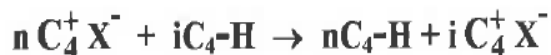
#### 2-2- Mécanisme de la réaction :

La réaction est déroulée en deux étapes essentielles qui sont l'initiation et la propagation.

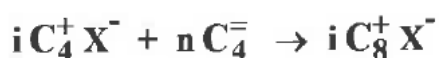
Au cours de l'initiation l'acide attaque l'oléfine pour former un carbocation :



Puis la transfert d'hydrure, le carbocation formé attaque une molécule d'isobutane :

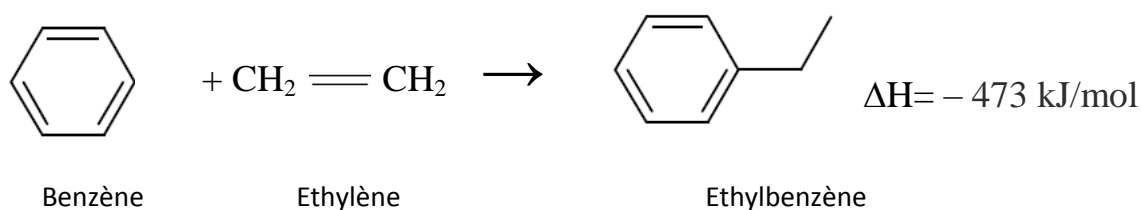


Etape de propagation :



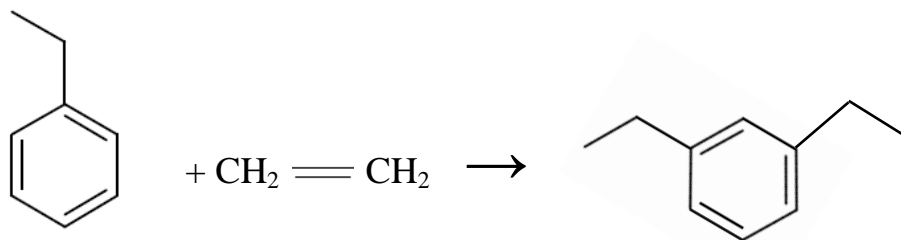
### Alkylation aromatiques

L'alkylation est la réaction d'introduire d'un ou plusieurs radicaux aliphatiques, dans une molécule ou sur un atome. Cette réaction est la conséquence de la réaction de substitution d'un ou des atomes d'hydrogène par des groupements alkyles ou de la réaction d'addition d'un alcène sur un hydrocarbure non saturé : cas de la réaction de l'éthylène sur le benzène ; ou ; il se forme de l'éthyle-benzène puis, la réaction se répétant, des di-, tri-, jusqu'aux hexaéthylbenzènes. Dans cette réaction, l'alcène peut être remplacé par un composé organique susceptible de libérer un radical alkyle dans le milieu réactionnel : un alcool, un halogénure d'alkyle, un ester, un éther, un alcane, etc.



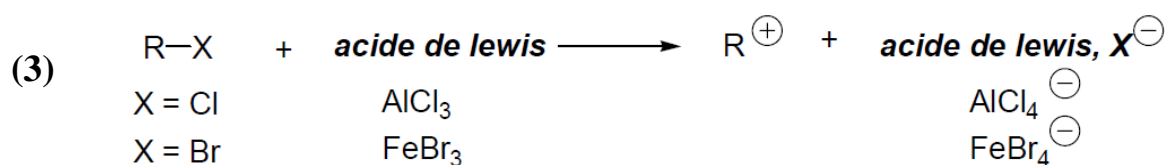
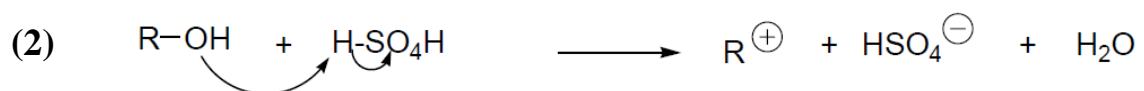
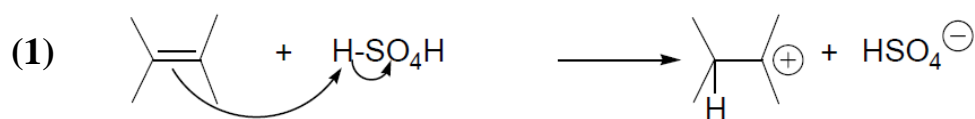


Cette réaction ne s'arrête pas à ce stade, mais se poursuit par la fixation d'autres chaînes latérales :



La réaction d'alkylation du benzène et leurs dérivés est une réaction de substitution électrophile, l'électrophile est un carbocation formé à partir :

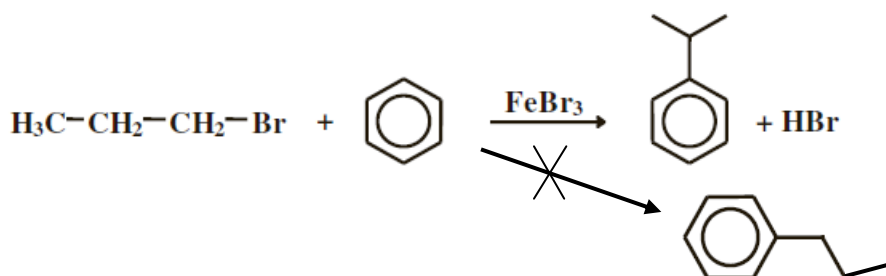
- d'un alcène en présence d'un acide de Lewis ou de Brönsted (réaction1) ;
- d'un alcool en présence d'un acide de Lewis ou de Brönsted (réaction2) ;
- d'un halogénure d'alkyle en présence d'un acide de Lewis (réaction3) ;



La réaction générale d'alkylation est donnée par :

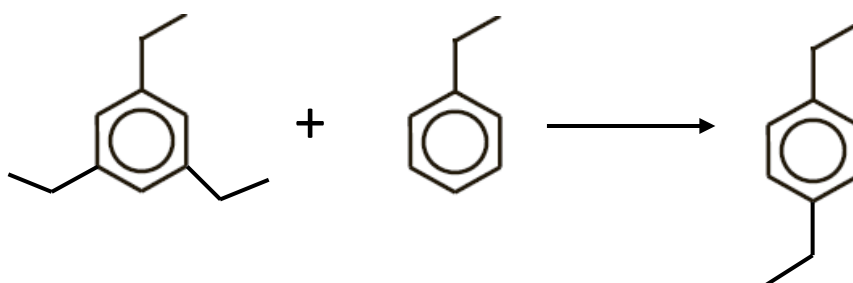


Remarquons que le carbocation tertiaire est plus stable, dans le cas de formation d'un carbocation primaire on observera souvent un réarrangement de ce carbocation pour transformer en carbocation secondaire :



### Transalkylation

Avec ces réactions de transalkylation une molécule polyalkylée est mise au contact d'une molécule de degré d'alkylation moindre, ou de l'hydrocarbure aromatique initial, pour donner l'apparition des plusieurs molécules de degré d'alkylation intermédiaire :



#### 1- Réactions secondaires

A côté des réactions souhaitées d'alkylation et éventuellement de transalkylation, se produisent des réactions :

- de polymérisation de l'oléfine avec elle-même ou avec les oligomères déjà formés ;
- d'alkylation de ces oligomères sur l'hydrocarbure à alkyler. Dans le cas des hydrocarbures aromatiques, les réactions d'isomérisation peuvent affecter :
  - soit uniquement la chaîne latérale, en général dans le sens d'une ramification plus poussée ;
  - soit la position relative des chaînes latérales sur le noyau, en général dans le sens d'une augmentation de la quantité de l'isomère *mé*ta ;
  - soit déplacer des radicaux, par exemple méthyle, prélevés sur la chaîne latérale qui est donc raccourcie, de celle-ci vers le noyau.

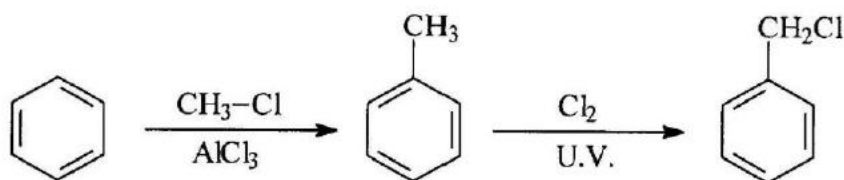
## Exercices

### Exercice 1

Lorsqu'on essaye d'alkyler le benzène à l'aide de 1-chlorobutane en présence de  $\text{AlCl}_3$ , on obtient non seulement le butylbenzène attendu mais aussi, comme produit majoritaire, du (1-méthylpropyl)benzène. Écrivez un mécanisme pour cette réaction.

### Exercice 2

On réalise la succession d'étapes suivantes:



1. Préciser le type (élimination, substitution, addition) et la nature (électrophile, nucléophile ou radicalaire) des deux premières étapes de cette succession de réactions.
2. Donner l'équation de la réaction de la première étape.

### Exercice 3

La synthèse chimique de l'éphédrine est réalisée depuis 1923. La première étape consiste à faire réagir du benzène sur le chlorure de propanoyle ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COCl}$ ) en présence de trichlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ).

1. Quel est le rôle de  $\text{AlCl}_3$  ?
2. De quel type de réaction s'agit-il ?
3. Écrire l'équation de la réaction.

### Exercice 4

On souhaite réaliser la synthèse du toluène ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ )

1. Ecrire la formule semi-développée du toluène.
2. Donner son nom en nomenclature officielle.
3. Quels réactifs utilise-t-on pour réaliser cette synthèse?
4. Ecrire l'équation de cette réaction.
5. Si l'on ne prend pas suffisamment de précaution au cours de la synthèse précédente, on obtient fréquemment des produits secondaires de formules brutes  $\text{C}_8\text{H}_{10}$ . Donner les formules semi-développées des deux produits les plus probables. Justifier leur formation.

## Chapitre4 : Chloration

### Généralités

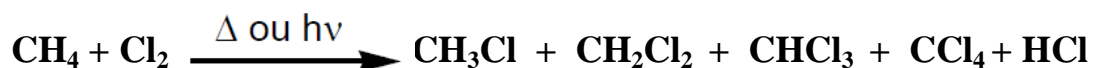
La chloration est la substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore ou l'addition du dichlore ou de l'acide chlorhydrique sur une liaison multiple. Dans le cas des chlorations aromatiques, il s'agit principalement de la substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore.

Les produits de la chloration des hydrocarbures sont largement utilisés :

- Le chloroforme  $\text{HCCl}_3$ , dichlorométhane  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , tétrachlorométhane  $\text{CCl}_4$  etc) sont utilisés comme solvants organiques ;
- Le chlorure de vinyle est le monomère servant à fabriquer le polychlorure de vinyle (PVC) matière primaire pour la fabrication des plastiques ;
- Le tétrachlorobenzène utilisé pour la préparation du défoliant ;
- L'hexachlorobenzène (HCB), un pesticide (fongicide) classé comme polluant organique persistant ;
- Le pentachlorophénol (DPCP), un produit de protection du bois.
- Les produits de la chloration du benzène et de leurs dérivés sont utilisés dans l'industrie des colorants, des produits pharmaceutiques, des pesticides, etc.

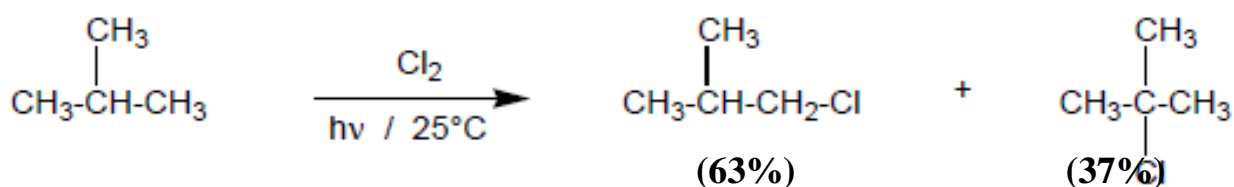
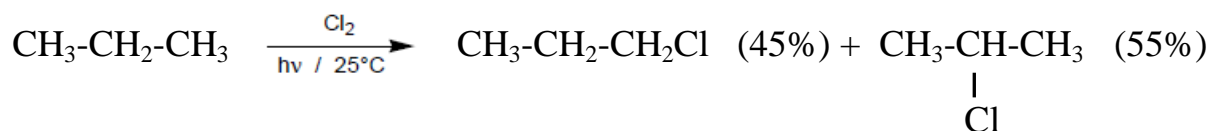
### Chloration des paraffines

Les paraffines, tels que le méthane, peuvent être réagir avec le dichlore sous l'action de la chaleur ou la lumière. Cette réaction mène à la formation d'un mélange plus ou moins complexe de produits mono- et polychlorés selon la quantité de dichlore utilisé, ainsi que la nature de l'alcane.



Avec le méthane, on observe un mélange de monochlorométhane, de dichlorométhane (chlorure de méthylène), de trichlorométhane (chloroforme) et de tétrachlorométhane (tétrachlorure de carbone) ainsi qu'un dégagement de chlorure d'hydrogène.

Par contre la chloration des alcanes supérieurs donne généralement lieu à la formation d'un mélange d'isomères monochlorés.



## 2-1-Mécanisme de la réaction

La réaction de chloration est une réaction en chaîne impliquant des intermédiaires radicalaires. Ce processus comprend trois phases : l'initiation, la propagation et la terminaison.

a- L'étape d'initiation : C'est l'étape de la formation du premier radical par la rupture homolytique d'une liaison  $\sigma$  (Cl – Cl) sous l'action de la lumière (induction photochimique).

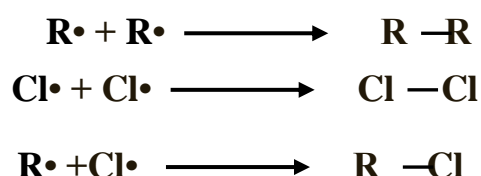


b- L'étape de propagation : Cette étape correspond à l'action du radical formé  $\text{Cl}\cdot$  sur l'alcane  $\text{RH}$  pour la création des radicaux alkyles.



Le radical  $\text{Cl}\cdot$  est régénéré et réagit à nouveau sur l'alcane.

c- L'étape de terminison : Toutes réactions de couplage entre deux radicaux pour former des composés stables :

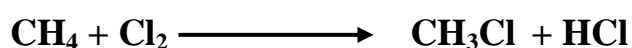


## 2-2- Thermodynamique de la réaction

Soit les enthalpies standards des liaisons suivants :

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ(\text{CH}_3\text{-H}) &= 435 \text{ KJ/mol}, & \Delta H^\circ(\text{Cl - Cl}) &= 243 \text{ KJ/mol}, \\ \Delta H^\circ(\text{CH}_3\text{-Cl}) &= 349 \text{ KJ/mol}, & \Delta H^\circ(\text{H - Cl}) &= 431 \text{ KJ/mol}; \end{aligned}$$

Et soit la réaction de la production du mono chlorométhane :



Dans cette réaction on constate la rupture de deux liaisons : (CH<sub>3</sub>-H) et (Cl - Cl) et la formation des deux nouvelles liaisons : (CH<sub>3</sub> - Cl) et (H - Cl) donc l'enthalpie de la réaction du formation du mono chlorométhane est donnée par :

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_r &= -\Delta H^\circ(\text{CH}_3\text{-Cl}) - \Delta H^\circ(\text{H - Cl}) + \Delta H^\circ(\text{CH}_3\text{-H}) + \Delta H^\circ(\text{Cl - Cl}) \\ &= -349 - 431 + 435 + 243 = -102 \text{ KJ/mol}, \text{ la réaction est exothermique.} \end{aligned}$$

## 2-3- Procédés industriels

La synthèse industrielle des principaux composés aliphatiques chlorés fait appel à des techniques de chloration diverses rassemblées dans le schéma suivante, avec des mécanismes réactionnels différents.

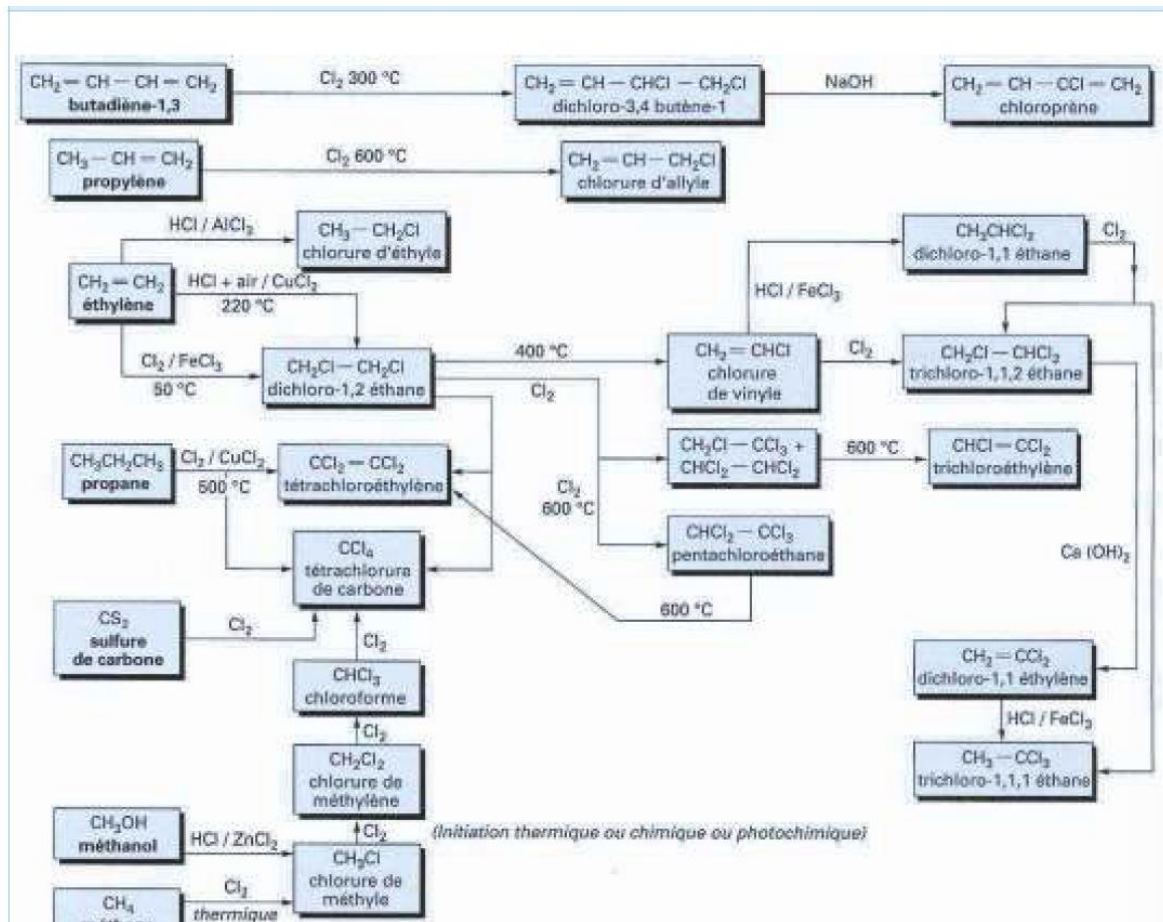
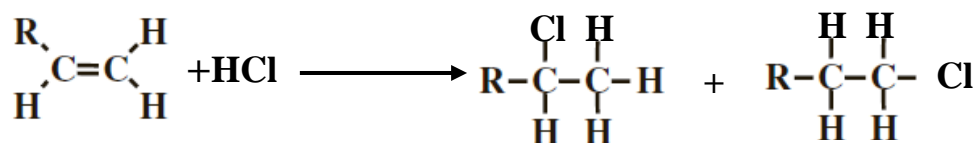


Schéma Voies d’obtention industrielle des principaux hydrocarbures chlorés de C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>

### Chloration des oléfines

Dans le cas des alcènes la réaction de chloration est une réaction d’addition électrophile ou radicalaire on distingue :

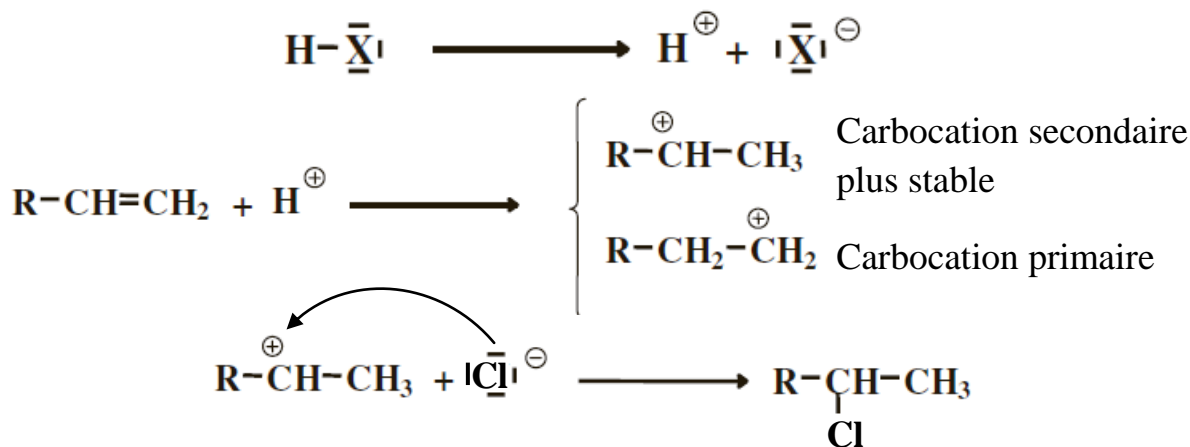
3-1- L’addition de l’acide chlorhydrique HCl sur un alcène conduit a la formation du mono chlorure d’alcane selon l’équation bulan suivante :



Majoritaire

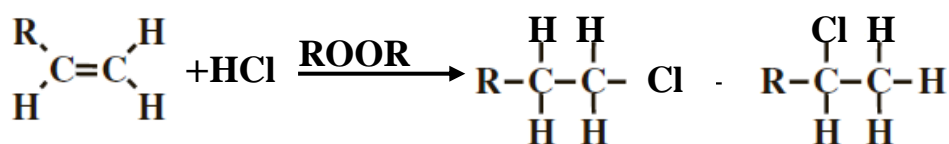


Cette réaction suivre un mécanisme d'addition électrophile :



Le composé majoritaire répond à la règle de Markovnikov : Lors d'une addition électrophile, l'hydrogène se fixe sur le carbone le moins substitué et l'anion sur le carbone le plus substitué au niveau de la double liaison.

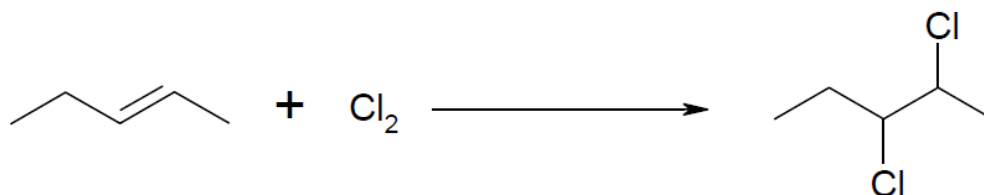
Dans le cas d'utilisation d'un générateur des radicaux comme les peroxyde la réaction change le mécanisme d'ionique à radicalaire et donc le produit majoritaire est le résultat d'addition anti-Markovnikov :



**Majoritaire**

### L'addition du dichlorure Cl<sub>2</sub> :

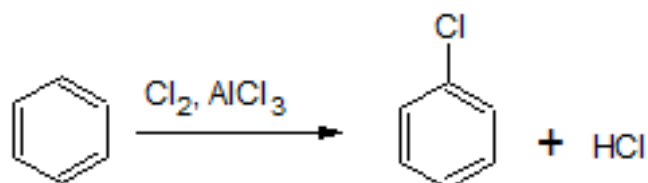
L'addition de Cl<sub>2</sub> à des alcènes mène à la formation de dérivés dichloro alcane. Dans les produits, les atomes du chlore sont attachés à des carbones adjacents. De tels composés sont connus sous le terme de dichlorures vicinaux.



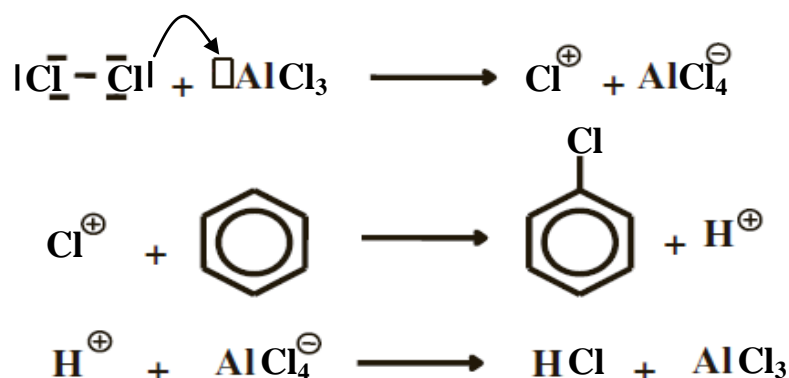
## Chloration des aromatiques

### Chloration par substitution électrophile

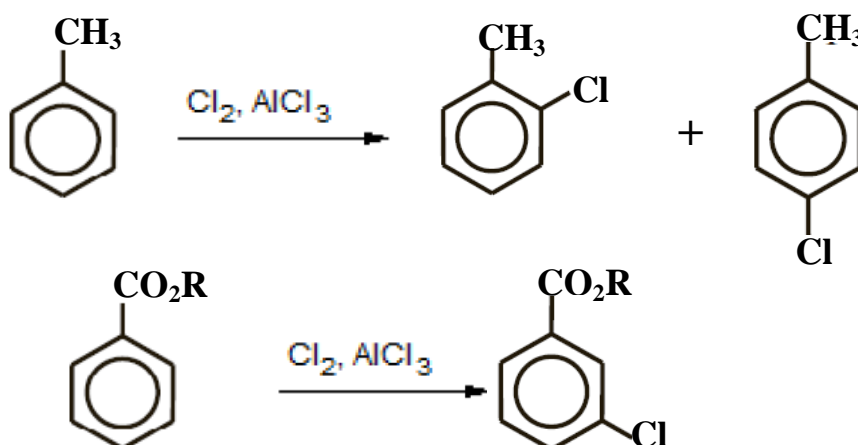
Le benzène par chloration donne le chlorobenzène, la réaction peut s'écrire comme suit :



Pour cette chloration on utilise le trichlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$  (acide de Lewis) comme catalyseur pour générer l'électrophile  $\text{Cl}^+$  qui sera substitué par un atome d'hydrogène du benzène.

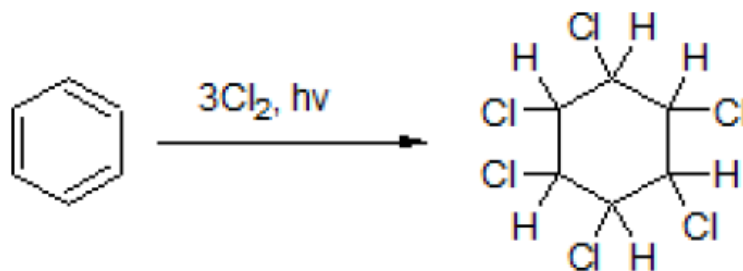


Si un cycle benzénique porte un substituant donneur (alkyle, OH, OR,  $\text{NR}_2\dots$ ), il oriente les substitutions électrophiles ultérieures en position *ortho* ou *para* ; si par contre il porte un substituant attracteur ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{R}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ), il oriente les substitutions électrophiles ultérieures en position *méta*.



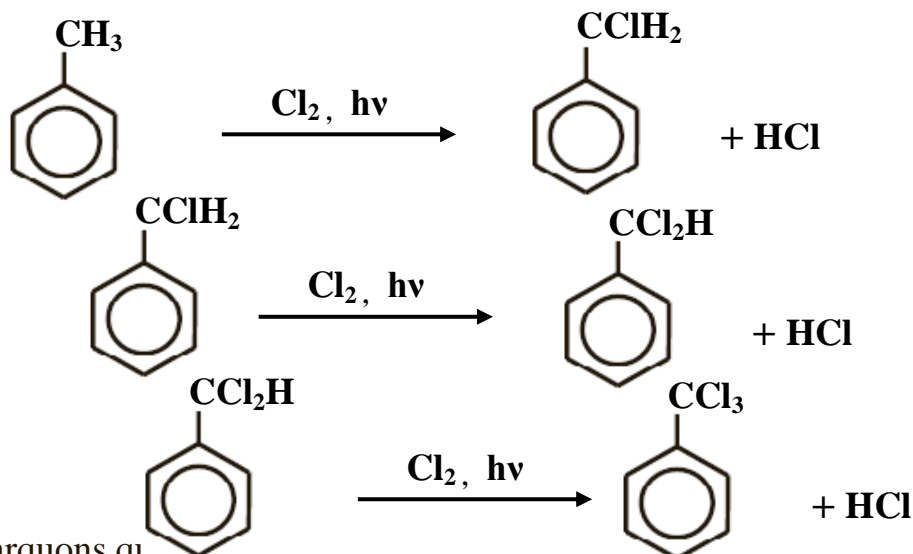
### Chloration par addition

La réaction d'addition sur le benzène est très difficile car elle implique une perte d'aromaticité. Dans ce cas la chloration se fait par un mécanisme radicalaire en présence de la lumière pour former l'hexachlorocyclohexane  $C_6H_6Cl_6$  (insecticide).



### Chloration de la chaîne latérale

Le mécanisme suivi lors de la chloration de la chaîne latérale est le même que la chloration des alcanes c'est un mécanisme radicalaire.

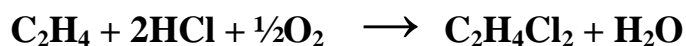


Remarquons que

- La formation du  $\text{Cl}^+$  permettant l'attaque électrophile du noyau (en présence de catalyseurs) donc une substitution électrophile sur le noyau benzénique ;
- La formation d'un radical  $\text{Cl}^\bullet$  permettant soit l'addition sur les doubles liaisons du cycle, soit la substitution en chaîne latérale.

## Oxychloration

Oxychloration est une procédé dans laquelle un hydrocarbure telle que l'éthylène réagit avec du HCl sec, et de l'air ou de l'oxygène pur dans une réaction catalysée.



La réaction d'oxychloration est une réaction exothermique et le catalyseur généralement à base du chlorure cuivrique ( $\text{CuCl}_2$ ) comme matière première principale, imprégné dans un support poreux comme l'alumine. Deux types de systèmes catalytiques sont utilisés :

- **Oxychloration en lit fixe** : températures entre  $230^\circ$  et  $300^\circ\text{C}$  et des pressions mesurées de 150–1400 kPa
- **Oxychloration en lit fluidisé** : températures entre  $220^\circ$  et  $245^\circ\text{C}$  et une pression mesurée de 150–500 kPa.

## Exercices

### Exercice n°1

Un alcène A a pour masse molaire  $M_A = 56,0 \text{ g.mol}^{-1}$ .

1. Quelle est la formule brute d'un alcène possédant n atomes de carbone? En déduire la formule brute de A.
2. Représenter et nommer tous les isomères de A.
3. L'addition de chlorure d'hydrogène HCl sur A conduit au seul mélange racémique de B et B'.
  - a. Écrire l'équation de la réaction correspondante. Quelle est la modification de structure réalisée ?
  - b. En déduire la formule semi-développée de A, puis celle de B ou B'. La structure de A est-elle totalement déterminée ?
  - c. Repérer l'atome de carbone asymétrique de B et B'. Quelle relation de stéréoisomérisie existe entre B et B' ?

## Exercice n°2

On mélange dans une éprouvette à gaz, un volume de dichlore et un volume de propane.

On retourne l'éprouvette sur un cristalliseur d'eau salée en présence de lumière.

1. Qu'observe-t-on ?
2. Écrire l'équation bilan de la réaction en supposant qu'on obtient uniquement le dérivé dichloré.
3. Comment appelle-t-on ce type de réaction? Pourquoi?
4. Donner toutes les formules semi-développées possibles pour ce dérivé dichloré.
5. Calculer le pourcentage massique de chlore des ce dérivée.

## Exercice n°3

Représentez et nommez tous les produits mono-chlorés issus de la chloration radicalaire du 3-méthylpentane.

Donnez le mécanisme pour une molécule.

## Exercice n°4

Un alcane contient 83.72% en masse de carbone et 16.28% d'hydrogène . sa densité de vapeur est 2.965.

1. Quelle est sa formule moléculaire ?
2. La monochloration de cet alcane ne conduit qu'a 2 dérivés ; Donner la formule semi développée de cet alcane et son nom en nomenclature systématique.

## Exercice n°5

On réalise la chloration du benzène, en présence de chlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$ .

La réaction est conduite de telle façon que son rendement par rapport au benzène est de 80%. A partir de 3,0g de benzène, combien a-t-on obtenu de monochlorobenzène (donner le résultat en mole et en gramme) ?

On donne masse molaire du benzène = 78 g/mol

### Exercice 6

Un flacon de verre de volume 10L contient du dichlore à la pression normale et à la température de 27°C.

On introduit dans le flacon quelques gouttes de benzène puis on l'expose au soleil.

- 1) Ecrire l'équation de la réaction qui se produit
- 2) Nommer le produit obtenu. Quel est le nom de cette réaction ?
- 3) Calculer la masse du produit obtenu sachant que le benzène est en excès.

On donne : masse molaire Cl : 35.5 g/mol ; R = 8.31 constante des gaz parfaits.

### Exercice 7

Traité par du dichlore à température en phase organique dans un solvant polaire et protique tel que l'acide acétique ou acide éthanoïque, le propène donne du 1,2-dichloropropane.

En revanche en phase gazeuse à haute température, les mêmes réactifs conduisent au 3-chloroprop-1-ène.

- 1- Est-il possible de former les mêmes intermédiaires de réaction ? Expliquer cette différence de comportement.
- 2- Proposer un mécanisme pour les réactions mises en jeu, sachant que pour la seconde réaction, il s'agit d'un mécanisme radicalaire en chaîne.
- 3- Rappeler le mécanisme de l'addition radicalaire d'halogénure d'hydrogène sur le méthylpropène en phase gazeuse et dans un solvant tel que l'acide acétique.
- 4- Etude thermodynamique.

4a- Calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta H_r^\circ$  pour les deux étapes de propagation avec HCl, HBr et HI.

4b- Tracer le diagramme des enthalpies libre standard et justifier que seul le bromure d'hydrogène réagit en phase gazeuse.

4c- Expliquer l'évolution observée pour les énergies de liaison C-X.

Données :

Energie de liaison en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

C-C :	345 ;	C=C :	615 ;	C-H :	415 ;
C-Cl :	327 ;	C-Br :	276 ;	C-I :	213 ;
H-Cl :	432 ;	H-Br :	366 ;	H-I :	298.

### Références bibliographiques

**Pierre Krausz, Rachida Benhaddou et Robert Granet** : Mini manuel de chimie organique, Dunod, Paris, 2008.

**Jean-Pierre WAUQUIER** : Pétrole brut produit pétroliers schémas de fabrication, Edition TECHNIP, Paris Cedex, 1994.

**Paul Arnaud (Brigitte Jamart, Jacques Bodiguel, Nicolas Brosse)** : la chimie organique industrielle, Chapitre complémentaire de la 18e édition du Cours de Chimie organique, Dunod Editeur, 2009.

**Vollhardt & Schore** : Traité de chimie organique ; 6<sup>ème</sup> édition Traduction de la 6<sup>ème</sup> édition américaine par Paul Depovere, de boeck DB SUP s.a., 2015.

**Jean-François JOLY** : Alkylation des oléfines par les paraffines, techniques de l'ingénieur, Procédés industriels de base en chimie et pétrochimie, Réf. Internet : J5680, 2<sup>de</sup> édition.

**Jean-Louis SENDEL** : Alkylation des composés aromatiques, Procédés industriels de base en chimie et pétrochimie, Réf. Internet : J5690, 2<sup>de</sup> édition.

**Raymond COMMANDEUR** : Chloration et oxychloration des composés aliphatiques, techniques de l'ingénieur, Procédés industriels de base en chimie et pétrochimie, Réf. Internet : J5610, 2<sup>de</sup> édition.

**Régis LOZE** : Chloration et oxychloration des composés aromatiques, techniques de l'ingénieur, Procédés industriels de base en chimie et pétrochimie, Réf. Internet : J5620, 2<sup>de</sup> édition.

**Cécile THOMAZEAU et Christophe BOYER** : Hydrogénation des hydrocarbures, techniques de l'ingénieur, Procédés industriels de base en chimie et pétrochimie, Réf. Internet : J5500, 2<sup>de</sup> édition.

<http://www.pass-education.fr/proprietes-physiques-des-alcanes-et-des-alcools-premiere-s-cours/>

Livret de Nomenclature Chimie Organique : <http://ism2.univ-amu.fr/sites/default/files/documents/public/enseignement/2016-01-18-UE23-Livret-Nomenclature-2015-2016.pdf>

<https://studylibfr.com/doc/4327781/1s1-exercices-sur-alc%C3%A8nes-et-alcynes>