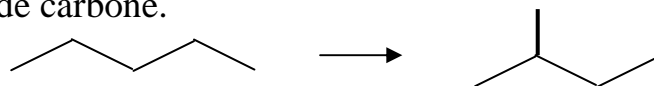


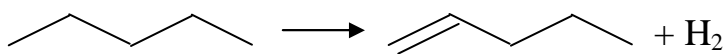
### I) Modification de chaîne :

\* L'isomérisation, la déshydrogénation et la cyclisation sont des réactions qui modifient le type de chaîne avec conservation du nombre d'atomes de carbone.

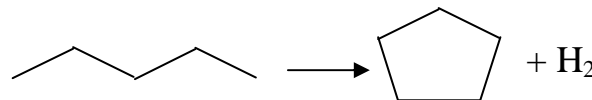
Isomérisation du pentane en méthylbutane :



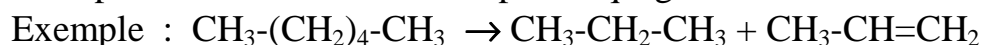
Déshydrogénation du pentane en pent-1-ène :



Cyclisation du pentane en cyclopentane :



\* On peut raccourcir une chaîne par craquage :

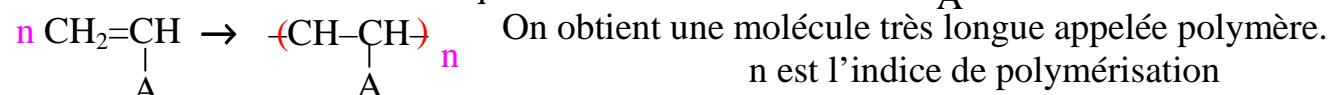


\* On peut allonger une chaîne par polymérisation :

Le réactif de formule  $\text{CH}_2=\text{CH-A}$  est appelé monomère.

Ces molécules insaturées identiques s'additionnent les unes sur les autres.

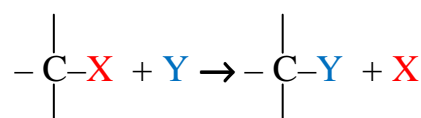
La double liaison  $\text{C=C}$  se casse conduisant à un groupe  $\text{-(CH-CH)-}$  appelé motif et formant des liaisons avec ses voisins identiques.



monomère	formule	polymère	formule	applications
éthylène	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	polyéthylène (PE)	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$	emballages
propène	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$	polypropylène (PP)	$\text{-(CH-CH)-}_n$ $\text{CH}_3$	plastiques résistants
chlorure de vinyle	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	polychlorure de vinyle (PVC)	$\text{-(CH-CH)-}_n$ $\text{Cl}$	tuyaux, bouteilles, ...
styrène	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	polystyrène (PS)	$\text{-(CH-CH)-}_n$ $\text{C}_6\text{H}_5$	isolants, mousses rigides

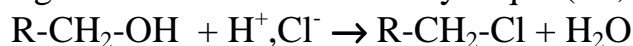
### II) Modification du groupe caractéristique :

a) Réactions de substitution



Un groupe caractéristique peut être substitué par un autre.

Un alcool soumis à un acide halogéné comme l'acide chlorhydrique ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) se transforme en composé halogéné.

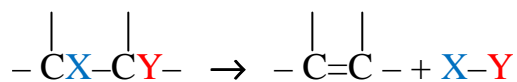


La réaction inverse est possible en changeant les conditions :



b) Réactions d'élimination :

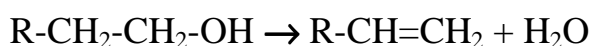
Des atomes ou groupes d'atomes portés par des carbones adjacents sont éliminés.



La déshydrogénation d'un alcool avec un catalyseur de cuivre à température élevée ( $300^\circ\text{C}$ ) conduit à la formation d'un aldéhyde à partir d'un alcool primaire et d'une cétone à partir d'un alcool secondaire. C'est une réaction d'élimination intramoléculaire de dihydrogène  $\text{H}_2$ .

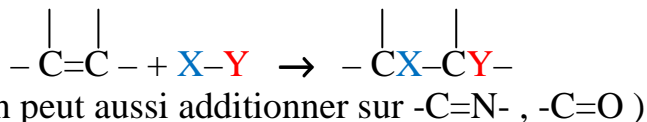


La déshydratation d'un alcool avec un catalyseur (alumine :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) conduit à la formation d'un alcène. C'est une réaction d'élimination intramoléculaire d'un groupe  $\text{-OH}$  et d'un atome d'hydrogène  $\text{H}$ , éliminés sur deux carbones voisins formant une molécule d'eau.



c) Réactions d'addition :

Des atomes ou groupes d'atomes sont ajoutés de part et d'autre d'une double liaison C=C



L'hydratation d'un alcène en présence d'acide sulfurique permet la formation d'un alcool .

C'est l'addition d'une molécule d'eau sur la double liaison de l'alcène.

C'est la réaction inverse de la déshydratation d'un alcool.



III ) Aspect microscopique :

1) Electronégativité d'un atome et polarisation d'une molécule :

L'électronégativité  $\chi$  d'un atome traduit sa capacité à attirer le doublet d'électrons de la liaison avec un autre atome. Les halogènes sont des atomes très électronégatifs.

Dans le tableau périodique, elle augmente de gauche à droite, et de bas en haut.

$\chi$  (H) = 2,2 ;  $\chi$  (O) = 3,4 ;  $\chi$  (N) = 3,0 ;  $\chi$  (Cl) = 3,2 ;  $\chi$  (C) = 2,5 ;  $\chi$  (Mg) = 1,3 ;  $\chi$  (Li) = 1,0 ;  $\chi$  (P) = 2,2 ;  $\chi$  (S) = 2,6 ;  $\chi$  (Br) = 3,0 ;  $\chi$  (I) = 2,7

Une liaison A-B est polarisée ( ou polaire ) si les électronégativité des atomes sont différentes. ( différence d'électronégativité entre 0,4 et 1,7 ; au-delà la liaison est ionique )

L'atome **A** le plus électronégatif porte une charge  $\delta^-$  (  $\delta < 1$ , la charge  $q = \delta \times e < e$  ).

L'atome **B** le moins électronégatif porte une charge  $\delta^+$  .  $A^{\delta-}-B^{\delta+}$

La molécule **H-Cl** est polarisée. L'atome **H** porte une charge  $\delta^+$  et l'atome **Cl** porte une charge  $\delta^-$ .

Liaisons polarisées :  $Cl^{\delta-}-H^{\delta+}$  ;  $O^{\delta-}-H^{\delta+}$  ;  $N^{\delta-}-H^{\delta+}$  ;  $O^{\delta-}-C^{\delta+}$  ;  $Cl^{\delta-}-C^{\delta+}$  ;  $C^{\delta-}-Mg^{\delta+}$

Les liaisons C-H sont considérées comme non polarisées. Les liaisons A-A sont apolaires.

2) Sites donneurs de doublet d'électrons :

Un site donneur de doublet d'électrons possède une forte densité d'électrons :

\* atome ayant un excès d'électrons, une charge **négative** partielle  $\delta^-$  ou entière  $-$  .

oxygène dans  $H^{\delta+}-O^{\delta-}-H^{\delta+}$  ou  $H-O^-$  ; hydrogène dans l'ion hydrure  $\overline{H}^-$ , carbone dans

\* une liaison multiple : liaisons C = C, C = O ...

\* atome portant un doublet non liant : oxygène , azote, halogènes ( F, Cl , Br , I ).  $-C^{\delta-}-Mg^{\delta+}$

( ils ont aussi souvent un excès d'électrons avec une charge  $\delta^-$  )



Ces sites sont appelés **nucléophiles**.

3) Sites accepteurs de doublet d'électrons :

Un site accepteur de doublet d'électrons possède une faible densité d'électrons, c'est un atome ayant un défaut d'électrons, une charge **positive** partielle  $\delta^+$  ou entière  $+$  .

**hydrogène** :  $H^{\delta+}-O^{\delta-}-H^{\delta+}$  ou  $H^+$  ; **azote** dans  $\begin{array}{c} H \\ | \\ H-N^+-H \\ | \\ H \end{array}$  ; **oxygène** dans  $\begin{array}{c} H \\ | \\ H-O^+-H \\ | \\ H \end{array}$

**magnésium** :  $-C^{\delta-}-Mg^{\delta+}$  ou **lithium**  $-C^{\delta-}-Li^{\delta+}$

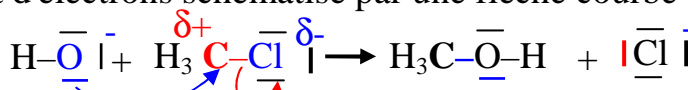
**carbone** dans  $\begin{array}{c} \delta+ \\ | \\ C=O \\ | \\ \delta- \end{array}$  ou  $\begin{array}{c} \delta+ \\ | \\ -C-Cl \\ | \\ \delta- \end{array}$  ou  $\begin{array}{c} \delta+ \\ | \\ -C-O-H \\ | \\ \delta- \end{array}$

Ces sites sont appelés **électrophiles**.

4) Mécanisme d'une réaction :

Une réaction peut être décrite par plusieurs étapes au cours desquelles une liaison est rompue ou formée. A chaque étape, il y a transfert de doublet d'électrons schématisé par une flèche courbe partant du site **donneur** vers le site **accepteur**.

Exemples : Substitution :



Exemples : Addition :

