AlloSchool

Physique et Chimie : 1ère Année Bac

Séance 26 (La réactivité des alcools)

Professeur : Mr EL GOUFIFA Jihad

Sommaire

I- Oxydation complète et oxydation ménagée
1-1/ Oxydation complète à l'aide du dioxygène (ou combustion)
1-2/ Oxydation ménagée au milieu aqueux
II- Oxydation des alcools
2-1/ Oxydation des alcools primaires
2-2/ Oxydation des alcools secondaires
2-3/ Oxydation des alcools tertiaires
2-4/ Déshydratation des alcools
2-5/ Réaction de substitution
III- Passage d'un groupe caractéristique à un autre
IV- Rendement d'une synthèse
V- Tests de caractérisation
VI- Méthode pour déterminer la classe d'un alcool
VII- Exercices
7-1/ Exercice 1
7-2/ Exercice 2
7-3/ Exercice 3
7-4/ Exercice 4

I- Oxydation complète et oxydation ménagée

1-1/ Oxydation complète à l'aide du dioxygène (ou combustion)

Au cours d'une oxydation complète, la structure carbonée est détruite. Il se forme du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau (H_2O).

L'équation générale de la combustion s'écrit :

$$C_nH_{2n+1} - OH + \frac{3}{2}nO_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$$

Exemple

L'équation de la combustion de l'éthanol :

$$C_2H_5 - OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

1-2/ Oxydation ménagée au milieu aqueux

Au cours d'une oxydation ménagée, la structure carbonée est conservé, seul le carbone qui porte la fonction est attaqué et se transforme.

L'oxydation ménagée peut se faire l'ion permanganate $MnO^-_{4(aq)}$ en solution aqueuse.

II- Oxydation des alcools

2-1/ Oxydation des alcools primaires

L'oxydation ménagée d'un alcool primaire différent selon la quantité de l'oxydant utilisée.

1er cas : l'oxydant est en défaut

Les alcools primaire sont transformés en aldéhydes par action d'un oxydant en défaut.

Écrire l'équation d'oxydation de l'éthanol par l'ion permanganate :

Les deux couples redox sont : ${}^{MnO_4^-}/_{Mn^{2+}}$ et ${}^{C_2H_4O}/_{C_2H_6O}$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$CH_3 - CH_2 - OH \rightleftarrows CH_3 - CHO + 2H^+ + 2e^-$$

L'équation bilan de la réaction :

$$2MnO_4^- + 5CH_3 - CH_2 - OH + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5CH_3 - CHO + 8H_2O$$

2ème cas : l'oxydant est en excès

Si l'oxydant est en excès, l'oxydation de l'éthanol conduit à la formation de l'acide
éthanoïque :

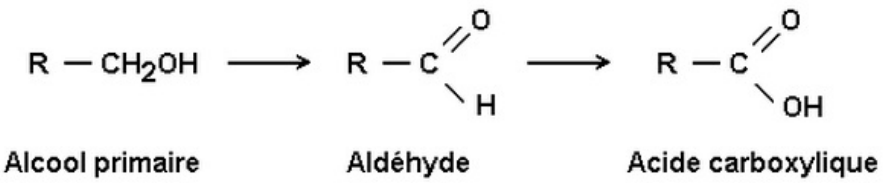
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O \ (1) \times 2$$
$$CH_3 - CH_2 - OH \rightleftarrows CH_3 - CHO + 2H^+ + 2e^- \ (2) \times 5$$

L'équation bilan de la réaction :

$$4MnO_4^- + 5CH_3 - CH_2 - OH + 12H^+ \rightarrow 4Mn^{2+} + 5CH_3 - COOH + 11H_2O$$

<u>Remarque</u>

L'alcool primaire est d'abord transformé en aldéhyde, puis l'aldéhyde en acide carboxylique :



2-2/ Oxydation des alcools secondaires

Les alcools secondaires sont oxydés en cétones par l'ion permanganate.

Exemple

L'équation d'oxydation de propane-2-ol par l'ion permanganate :

couples MnO_4^-/Mn^{2+} $\quad MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O$

$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 / CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \quad CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$

L'équation bilan de la réaction :

$$2MnO_4^- + 5\,CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5\,CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + 8\,H_2O$$

Conclusion

L'oxydation d'un alcool secondaire conduit à la formation d'une cétone :

$$\underset{\text{Alcool secondaire}}{R-CHOH-R'} \longrightarrow \underset{\text{Cétone}}{R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'}$$

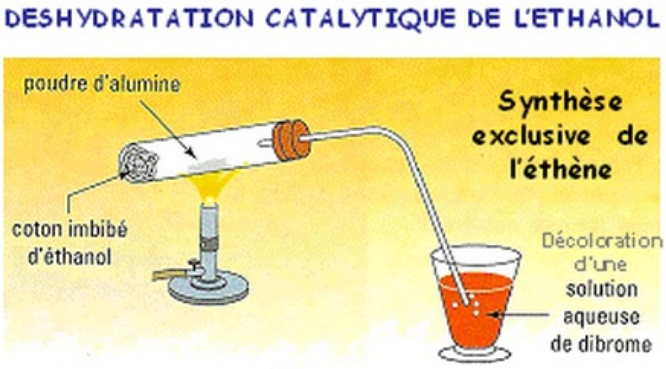
2-3/ Oxydation des alcools tertiaires

Les alcools tertiaires ne sont pas oxydés dans les conditions de l'oxydation ménagée :

$$\underset{\text{Alcool tertiaire}}{R-\overset{\overset{R''}{|}}{C}OH-R'} \longrightarrow \text{pas d'oxydation}$$

2-4/ Déshydratation des alcools

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

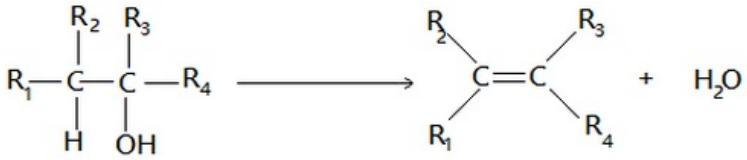


$$CH_3-CH_2-OH_{(g)} \xrightarrow{Al_2O_{3(s)}} CH_2=CH_{2(g)} + H_2O_{(l)}$$

Les alcools tertiaires se déshydratent plus facilement que les alcools I et II :

$$\underset{\underset{H}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} \xrightarrow[Al_2O_3]{400°C} CH_2=CH_2 + H_2O$$

D'une façon générale, la déshydratation d'un alcool a pour équation :



2-5/ Réaction de substitution

Au cours d'une réaction de substitution le groupe hydroxyle est remplacé par un atome
d'halogène X $(X = Cl,\ Br,\ I\ , F)$:

$$\underset{alcool}{R - OH} + HX \rightarrow \underset{composé\ halogéné}{R - X} + H_2O$$

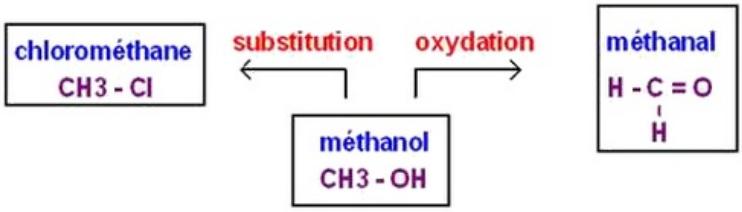
Exemple

III- Passage d'un groupe caractéristique à un autre

Le passage d'un groupe caractéristique à un autre permet de créer de nouvelles molécules organiques.

L'oxydation, la déshydratation des alcools et le passage d'un alcool à un halogène sont des exemples de passage d'un groupe caractéristique à un autre.

Exemple : le méthanol et ses dérivés



La chimie organique est une chimie créatrice de nouvelles molécules.

IV- Rendement d'une synthèse

Lors de la synthèse d'un produit, la quantité de matière du produit obtenu expérimentalement est inférieure à celle attendu théoriquement.

On appelle rendement de la synthèse d'un produit le quotient de la quantité de matière expérimentalement du produit sur sa quantité de matière théorique :

$$r = \frac{n_{th}}{n_0}$$

Le rendement r est sans unité, sa valeur est comprise entre 0 et 1, et il peut être exprimé en pourcentage (%).

Remarque

Le rendement peut aussi s'exprimer en fonction des masses :

$$r = \frac{m_{exp}}{m_{th}}$$

V- Tests de caractérisation

Famille	Réactif	Résultat	Commentaire
Alcools 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 tests spécifiques aux aldéhydes
	réactif de Tollens	précipité (miroir) d'argent, à chaud	
	2,4-DNPH	précipité orangé	test commun aux aldéhydes et aux cétones
Cétones R_1 - CO - R_2	2,4-DNPH	précipité orangé	oxydation de la cétone 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

VI- Méthode pour déterminer la classe d'un alcool

Connaissant le résultat de l'oxydation, on peut en déduire la classe de l'alcool.

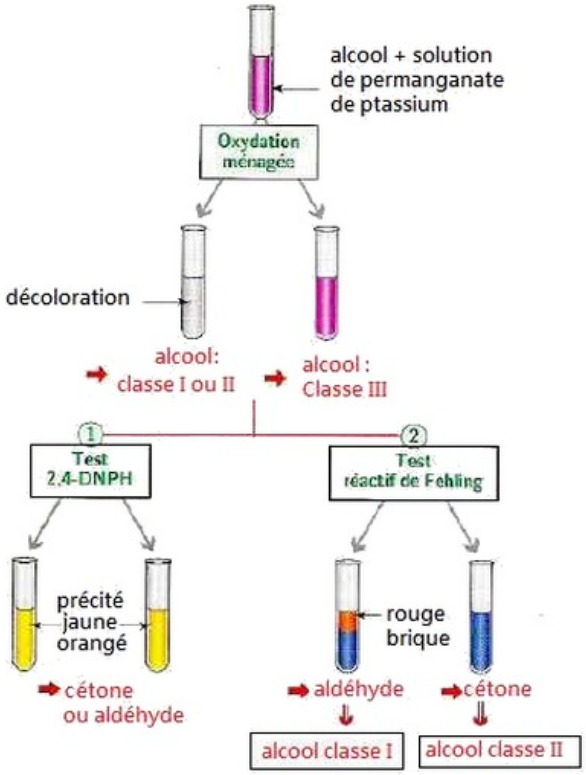
On prendra comme oxydant l'ion MnO_4^- de coloration violette :

- Si après réaction la solution est décolorée alors l'alcool de départ était primaire ou secondaire car les alcools tertiaires ne s'oxydent pas.

- Si le test à la $2,4-DNPH$ est positif (apparition d'un précipité jaune), le produit présente un groupe carbonyle. Il s'agit donc d'une cétone ou d'un aldéhyde. On doit effectuer un test supplémentaire pour conclure.

- Si le test au réactif de Fehling est positif (apparition d'un précipité rouge brique), on a affaire à un aldéhyde, donc l 'alcool oxydé est primaire. Dans le cas contraire, l'alcool de départ était secondaire

- Si l'oxydation conduit à un composé acide, l'alcool de départ était primaire. L'acidité du produit peut être testée à l'aide de papier pH.



VII- Exercices

7-1/ Exercice 1

En présence d'une solution alcoolique, un composé organique donne un précipité blanc.

1. Quelle est la famille du composé organique ?
2. Quel est le groupe caractéristique correspondant ?

Deux béchers contiennent, l'un du cyclohexane, l'autre du cyclohexène.

3. Proposer un test de caractérisation permettant d'identifier ces deux composés organiques.

7-2/ Exercice 2

1. Écrire l'équation de réaction de l'oxydation ménagée du butan-l-ol en milieu acide par les ions permanganate introduits en excès.
2. Même question pour le butan-2-ol. Est-il nécessaire d'utiliser les ions permanganate en excès dans ce cas ? Justifier votre réponse.

7-3/ Exercice 3

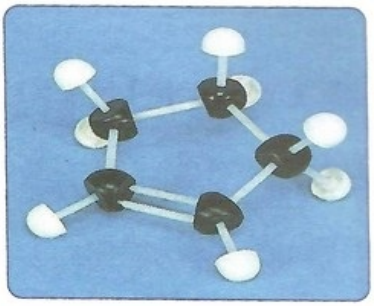
La déshydratation d'un alcool A conduit à la formation d'un hydrocarbure B dont la densité de sa vapeur est $d = 1,45$.

1. Quelle est la nature du composé B de formule générale C_nH_{2n} ?
2. Calculer la masse molaire du composé B, en déduire sa formule brute.
3. Écrire l'équation de déshydratation du composé A.
4. Déduire la formule générale du composé A.

5. Écrire les formules semi-développées possibles de A.
6. Quelle est la formule semi-développée de l'alcool A sachant que son oxydation ménagée donne la formation d'un aldéhyde.

7-4/ Exercice 4

On réalise la réaction du volume $V_0 = 20mL$ du cyclopentène, de modèle moléculaire ci-dessous, avec une solution aqueuse d'acide sulfurique :



Après les phases de séparation et de distillation, il se forme $m_1 = 15,3g$ de cyclopentanol.

On introduit la masse mj dans un ballon, on y ajoute une solution acidifiée de permanganate de potassium en excès.

Après chauffage à reflux, séparation et distillation, on obtient $m_2 = 12,4g$ du cyclopentanone.

1. Écrire les formules brutes, et les schémas topologiques des composés cités dans l'énoncé de l'exercice.
2. Trouver la valeur du rendement de la synthèse du cyclopentanol.

La masse volumique du cyclopentène est $\rho = 0,744g.mL^{-1}$.

3. Calculer le rendement de la synthèse du cyclopentanone.