#### Réactivité des alcools

## I- Oxydation des alcools :

## 1- L'oxydation complète et l'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 :

$$C_n H_{2n+1} - OH + \frac{3}{2} n O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$$

Exemple : l'équation de la combustion de l'éthanol :

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

### 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.

# 2-Oxydation des alcools :

Les produits formés au cours de l'oxydation d'un alcool dépendent de la classe de cet alcool. Etudiant l'oxydation pour chaque classe d'alcool.

#### 2-1- Oxydation des alcools primaires :

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

1ére cas : l'oxydant est en défaut :

Les alcools primaire sont transformés en **aldéhydes** par action d'un **oxydant en défaut**. Ecrire l'équation d'oxydation de l'éthanol par l'ion permanganate :

Les deux couples redox sont : 
$$MnO_4^-/Mn^{2+}$$
 et  $C_2H_4O/C_2H_6O$  
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$
 
$$CH_3 - CH_2 - OH \rightleftharpoons CH_3 - CHO + 2H^+ + 2e^-$$

L'équation bilan de la réaction :

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

#### 2éme 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** selon l'équation :

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

L'équation bilan de la réaction :

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

#### Remarque:

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

$$R - CH_2OH \longrightarrow R - C \longrightarrow R - C \longrightarrow OH$$
Alcool primaire Aldéhyde Acide carboxylique

### 2-2- Oxydation des alcools secondaires :

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

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

Les deux couples redox sont : 
$$MnO_4^-/Mn^{2+}$$
 et  $CH_3$ — $C$ — $CH_3$ /  $CH_3$ — $CH$ — $CH_3$  OH

couples 
$$MnO_4^-/Mn^{2+}$$
  $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^ Mn^{2+} + 4 H_2O$   $CH_3 - C - CH_3 / CH_3 - CH - CH_3 OH OH OH$ 

L'équation bilan de la réaction :

$$2MnO_4^{-} + 5CH_3 - C - CH_3 + 6H^{+} - DH - 2Mn^{2+} + 5CH_3 - CH - CH_3 + 8H_2O - DH - CH_3 + 8H_2O - DH_3 + 8H_2O -$$

#### **Conclusion:**

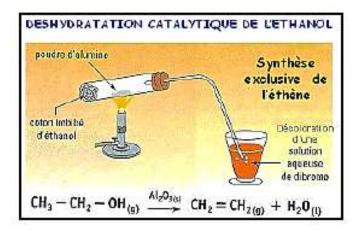
L'oxydation d'un alcool secondaire conduit à la formation d'une cétone.

### 2-3- Oxydation des alcools tertiaires :

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

# 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.



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

$$CH_2$$
— $CH_2$   $OH_2$   $OH_2$   $OH_3$   $CH_2$   $OH_4$   $OH_5$   $OH_5$ 

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).

$$R-OH+HX\longrightarrow R-X+H_2O$$
  
Alcool composé halogéné

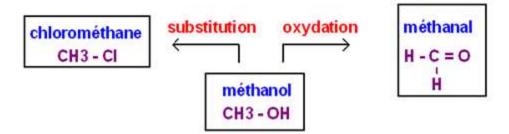
## Exemple:

#### 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.

#### VI- 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 il peut être exprimé en pourcentage(%).

#### Remarque:

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

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

#### V- L'essentiel

#### Familles des composés organiques et tests de caractérisation :

#### 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
	liqueur de Fehling	précipité rouge- brique, à chaud	oxydation de l'aldéhyde
aldéhydes	réactif de Tollens	précipité (miroir) d'argent, à chaud	tests spécifiques aux aldéhydes
K - C/I - O	2,4-DNPH	précipité orangé	test commun aux aldéhydes et aux cétones
Cétones			oxydation de la cétone
R1 - CO - R2	2,4-DNPH	précipité orangé	test commun aux aldéhydes
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 <mark>acide</mark>
Amines primaires	Bleu de bromothymol (B.B.T)	le B.B.T vire au bleu	mise en évidence
R - NH <sub>2</sub>			du caractère <mark>basique</mark>

#### II. METHODE POUR DETERMINER LA CLASSE DE L'ALCOOL

Connaissant le résultat de l'oxydation, on peut en déduire la classe de l'alcool. On prendra comme oxydant l'ion MnO<sub>4</sub> 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 testé à l'aide de papier pH.

#### Exercice:

Un alcool a pour formule brute C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O

- 1- Représenter, en formule semi développées, les 4 isomères possibles et les nommer.
- 2-Donner la classe de chaque isomère
- 3- En supposant que lors de la réaction d'oxydation, on a obtenu du butanal, quel est l'alcool de départ ?

