# LES ALCOOLS

#### I. Généralités :

1. <u>Définition et formules générale</u>: La molécule d'alcool est caractérisée par un groupement hydroxyle (OH) lié à un carbone tétraédrique :

Le carbone lié au groupement -OH est appelé carbone fonctionnel.

La formule générale des alcools est : R-OH ou C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>-OH

La formule brute d'un alcool est :  $C_nH_{2n+2}O$ .

- 2. Classe des alcools : Il existe 3 classes d'alcools :
- 2.1. Les alcools primaires : le carbone fonctionnel est directement lié à un seul atome de carbone.

Exemple:

**2.2. Les alcools secondaires** : le carbone fonctionnel est directement lié à 2 atomes de carbone.

Exemple:

$$CH - CH_2 - C - OH$$
 $CH_3$ 

2.3. Les alcools tertiaires : le carbone fonctionnel est directement lié à 3 atomes de carbone.

Exemple:

Remarque : Bien que le carbone fonctionnel ne soit lié à aucun atome de carbone, le méthanol de formule CH₃OH est un acool primaire

3. Nomenclature: Le nom de l'alcool dérive de celui de l'alcane de même chaîne carbonée, en remplaçant le «e» final par la terminaison « ol » précédée de l'indice de position du groupe hydroxyle sur la chaîne carbonée principale. La numérotation de cette chaîne doit accorder à l'atome de carbone porteur du groupe—OH le plus petit indice possible

**Exemples:** 

$$CH_{3}-CH_{2}-CH_{2}-OH \qquad Propan-1-ol$$
 
$$CH_{3}-CH-CH-CH_{3} \qquad 3-m\'{e}thylbutan-2-ol$$
 
$$OH \qquad CH_{3}$$
 
$$CH_{3}$$
 
$$CH_{3}-CH_{2}-C-CH-CH_{3} \qquad 3-4-dim\'{e}thylhexan-3-ol$$
 
$$OH \qquad C_{2}H_{5}$$

Remarques: Il existe aussi des polyalcools ou polyols

#### **Exemples:**

#### 4. Obtention des alcools :

On peut préparer les alcools par hydratation des alcènes. L'addition d'eau se fait à haute température et avec l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme catalyseur.

Equation-bilan: 
$$C_nH_{2n} + H_2O \longrightarrow C_nH_{2n+2}$$

- L'addition d'eau sur un alcène symétrique conduit à la formation d'un alcool.
- L'addition d'eau sur un alcène dissymétrique conduit à priori à la formation de deux alcools isomères. Le produit majoritaire est celui qui se forme en sulvant la règle de Markovnikov : l'hydrogène se fixe de façon préférentielle sur le carbone de la liaison multiple le plus hydrogéné.

#### **Exemple:**

$$H_{3}C \longrightarrow CH \longrightarrow CH_{2} \quad + \quad H_{2}O \quad \stackrel{\text{$H^{+}$}}{\Longleftrightarrow} \begin{cases} H_{3}C \longrightarrow CH_{2} & \text{propan-2-ol} \\ OH \\ \text{majoritaire} \\ H_{3}C \longrightarrow CH_{2} \longrightarrow CH_{2} - OH \quad \text{propan-1-ol} \\ \text{minoritaire} \end{cases}$$

#### II. Propriétés des alcools :

#### 1. Propriétés physiques :

Dans les conditions ordinaires de température et de pression, les alcools sont liquides jusqu'à C<sub>12</sub> environ. Ils se distinguent par une odeur caractéristique et une saveur « brulante ».

Au-delà de C<sub>12</sub> ils sont solides

Les 3 premiers termes sont solubles dans l'eau, au-delà de C<sub>4</sub>, plus le nombre d'atomes de carbone augmente, plus la solubilité diminue.

## 2. Propriétés Chimiques :

#### 2.1. Action du sodium:

Tous les alcools réagissent avec le sodium métallique en donnant un dégagement de dihydrogène gazeux et un alcoolate. L'équation bilan de la réaction s'écrit :  $R - OH + Na \rightarrow RO^- + Na^+ + \frac{1}{2}H_2$ 

# 2.2. Oxydations:

2.2.1. Oxydation brutale ou combustion: Les alcools, comme les autres composés organiques brûlent dans le dioxygène. L'équation-bilan de la réaction s'écrit :  $C_nH_{2n+2}O + \frac{3n}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$ 

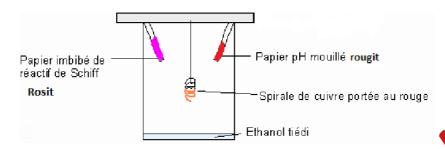
**Remarque**: Ce type d'oxydation détruit complètement la chaine carbonée.

Pour conserver la chaine carbonée, le chimiste fait appel à des types d'oxydations plus douces appelées oxydation ménagée.

#### 2.2.2. Oxydation ménagée:

# **⊘**Oxydation catalytique de l'éthanol par le dioxygène de l'air : expérience de la lampe sans flamme.

<u>Protocole expérimental</u>: Un fil de cuivre en forme de spirale est préalablement porté au rouge par chauffage au bec Bunsen. Il est ensuite placé dans un mélange de vapeurs d'éthanol et d'air.



#### Observation et interprétation :

- ■Un papier pH mouillé rougit : il s'est formé un acide, c'est l'acide éthanoïque
- ■Un papier imbibé de réactif de Schiff rosit : preuve qu'il s'est formé un adéhyde, c'est l'éthanal
- Le fil de cuivre reste rouge : la combustion de l'éthanol dans l'air en présence du cuivre métallique s'entretient et dégage de la chaleur. Ce qui maintient la température du fil de cuivre élevée. D'où la persistance de l'incandescence du cuivre

<u>Équations-bilans</u>: L'éthanol est oxydé par le dioxygène de l'air en présence de catalyseur (Cuivre, Nickel). L'équation-bilan s'écrit :

L'éthanal formé peut à son tour être oxydé :

$$CH_3$$
  $CH_3$   $CH_3$ 

# Déshydrogénation catalytique

L'éthanol peut également subir une déshydrogénation équivalente à une oxydation

$$CH_3-CH_2-OH$$
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

#### Oxydation en solution

Divers oxydants peuvent être utilisés pour oxyder les alcools

#### - <u>La solution de dichromate de potassium</u>

La solution de dichromate de potassium est jaune. Coloration due aux ions dichromate  $Cr_2O_7^{2-}$ . Le couple oxydant-réducteur est :  $Cr_2O_7^{2-}$  /  $Cr^{3+}$  et la demi-équation électronique s'écrit :

$$Cr_2O_7^- + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3^+} + 7H_2O_1$$

# - La solution de permanganate de potassium

La solution de permanganate de potassium est violette. Coloration due aux ions  $MnO_4^-$ . Le couple oxydant-réducteur est  $MnO_4^-/\ Mn^{2+}$ . La demi-équation électronique s'écrit :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

#### **Exemples**

• Oxydation d'un alcool primaire par le permanganate de potassium en milieu aqueux acide :

$$(MnO_{4}^{-} + 8H^{+} + 5e^{-} \longrightarrow Mn^{2^{+}} + 4H_{2}O) \times 2$$

$$(R-CH_{2}OH \longrightarrow R-C_{+}^{'} + 2H^{+} + 2e^{-}) \times 5$$

$$2MnO_{4}^{-} + 5R-CH_{2}OH + 6H^{+} \longrightarrow 2Mn^{2^{+}} + 5R-C_{+}^{'} + 8H_{2}O$$
alcool primaire
$$aldéhyde$$

Si l'oxydant  $MnO_4^-$  utilisé est en excès, l'éthanal sera oxydé en acide carboxylique. La réaction s'effectue suivant le même principe et le bilan global s'écrit :

$$5 R-C''_{H} + 2 MnO_{4}^{-} + 6H^{+} \longrightarrow 5 R-C''_{OH} + 2Mn^{2+} + 3H_{2}O$$
aldéhyde

Aside garboxybique

• Oxydation d'un alcool secondaire par le dichromate de notassium en milieu acide

$$Cr_{2}O_{7}^{2^{-}} + 14H^{+} + 6e^{-} \longrightarrow 2Cr^{3^{+}} + 7H_{2}O$$

$$(R-CH-OH \longrightarrow R-C + 2H^{+} + 2e^{-}) \times 3$$

$$R' \longrightarrow 2Cr^{3^{+}} + 3R-C-R' + 7H_{2}O$$

$$3R-CH-OH + Cr_{2}O^{2^{-}} + 8H^{+} \longrightarrow 2Cr^{3^{+}} + 3R-C-R' + 7H_{2}O$$

$$2Cr^{3^{+}} + 3R-C-R' + 7H_{2}O$$

Même si l'ion dichromate est en excès, l'oxydation de l'alcool s'arrête à la formation de la cétone Remarque : Les alcools tertiaires ne s'oxydent pas.

# - Produits de l'oxydation de l'alcool

L'oxydation d'un accol primaire donne un aldéhyde lorsque l'oxydant est en défaut et un acide carboxylique lorsque l'oxydant est en excès.

L'oxydation d'un alcool secondaire donne une cétone.

Un alcool tertiaire est inoxydable.

Ces réactions d'oxydoréduction présentent un intérêt pratique pour l'identification de la classe d'un alcool.

# • Test d'identification des aldéhydes et des cétones

Réactifs	Aldéhydes	Cétone
DNPH	Précipité Jaune	Précipité Jaune
Réactif de Schiff	Couleur Rose	-
Liqueur de Fehling	Précipité rouge-brique	-
Réactif de Tollens	Dépôt d'argent	-

#### **Exercice d'application:**

Etablir l'équation globale de la réaction d'oxydation du propan-2-ol par le permanganate de potassium en milieu acide.

# II.2.3. Déshydratation:

#### a) Déshydratation intramoléculaire

L'alcool, en présence d'alumine, à une température de 350°C, peut conduire à un alcène

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} - \text{CH}_{2} - \text{C} - \text{CH}_{3} \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{Espéce majoritaire} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{Espéce majoritaire} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} - \text{CH}_{2} - \text{C} = \text{CH}_{2} \end{array} \right. + \text{ H}_{2}\text{O}$$

Espéce minoritaire

On obtient préférentiellement l'alcène le plus substitué.

#### b) **Déshydratation intermoléculaire**

Si la température n'est pas très élevée, deux molécules d'alcool peuvent se condenser pour former un étheroxyde selon la réaction suivante.

$$CH_3$$
— $OH + CH_3$ — $OH$ — $CH_3$ — $O-CH_3 + H_2O$   
éther-oxyde

#### II.2.4. Estérification directe et hydrolyse

Un alcool réagit avec un acide carboxylique en milieu acide pour donner un ester et de l'eau.

#### **Exemple**

L'estérification directe est une réaction lente, athermique, et limitée (réversible) par la réaction inverse appelée hydrolyse :

L'estérification a lieu en même temps que l'hydrolyse. L'équilibre d'estérification-hydrolyse est atteint quand les vitesses des deux reactions deviennent égales.

# Taux d'estérification

Le taux d'estérification est défini par  $\tau = \frac{x}{n_0}$ 

Remarque : le taux d'estérification dépend de la classe de l'alcool

#### III. Les polyalcools

Un polyalcool est un composé organique comportant plusieurs caractéristiques de groupes hydroxyles portés

par des atomes de carbones tétragonaux distincts.

**Exemples** 

# IV Quelques applications des alcools

- L'éthanol à 90° est utilisé dans le milieu médical surtout comme désinfectant.
- Dans la brasserie, l'alcool est utilisé comme boisson alcoolique.
- non och en science.