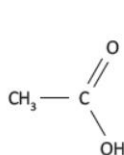


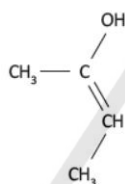
SYNTHESE SUR LES ALCOOLS

Déf : présence d'un groupe hydroxyle - OH lié à un carbone tétragonal

- Groupe hydroxyle peut être présent dans d'autres composés sans qu'ils soient des alcools



Acide carboxylique



énol



phénol

- **Formule générale :** $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ou R-OH
- 3 classes d'alcool :
 - **Alcools primaires ou de classe I :** carbone fonctionnel lié à un carbone
 - **Alcools secondaires ou de classe II :** carbone fonctionnel lié à deux carbones
 - **Alcools tertiaires ou de classe III :** carbone fonctionnel lié à trois carbones
- **Tests d'identification des aldéhydes et des cétones**

Réactifs	Aldéhydes	Cétones
2,4-DNPH (liquide jaune)	Précipité jaune	Précipité jaune
Réactif de Schiff (liquide incolore)	Coloration rose violacée	Test négatif
Liquueur de Fehling (liquide bleu à cause des ions Cu^{2+})	Précipité rouge brique Cu_2O	Test négatif
Réactif de Tollens (liquide incolore)	Dépôt d'argent métallique Ag	Test négatif

- **Propriétés physiques**

- Liquides dans les conditions ordinaires (25° , 1atm) jusqu'à $n=12$. Au-delà de 12, solides
- Solubilité dans l'eau diminue quand n augmente : jusqu'à 3 = très solubles, $n=4$ assez solubles

- **Obtention**

- A l'état naturel : végétaux (très odoriférants comme le menthol), animaux (tissus cérébral et nerveux...)
- Préparation industrielle : hydratation des alcènes, hydrogénation catalytique des aldéhydes ou cétones, hydrolyse des esters...

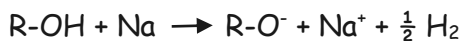
- **Propriétés chimiques**

- En milieu basique, ils jouent le rôle d'acide de Bronsted-Lowry en cédant un proton :

$$\text{RO-H} + \text{B} \rightarrow \text{RO}^- + \text{BH}^+$$

- En milieu acide, ils jouent le rôle de base de Lewis en donnant des ions OH^-
 $\text{R-OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{R}^+ + \text{H}_2\text{O}$

A. **Action du sodium métallique** : oxydoréduction (Na transfère des e⁻ vers l'alcool)



B. Oxydations

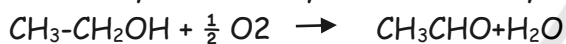
i. **Oxydation brute** : destruction complète de la chaîne carbonée



ii. **Oxydations ménagées** : sans destruction de la chaîne carbonée

- Expérience « lampe sans flamme » : on fait chauffer de l'éthanol dans un erlenmeyer

- Alcool oxydé en aldéhyde lui-même oxydé en acide carboxylique



iii. **Oxydations en solution aqueuse**

Exp1 : éthanol (classe I) avec ion dichromate en milieu acide ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$)

- Solution de dichromate est orangée (caractéristique des ions dichromate)
- Ions chrome 3+ ont une coloration verte
- Equation de réduction des ions dichromate : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
- Equation d'oxydation de l'éthanol en aldéhyde : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- ALCOOL PRIMAIRE EST OXYDE EN ALDEHYDE
- Si les ions dichromate sont en excès la réaction se poursuit jusqu'à la formation de l'acide carboxylique

Exp2 : butan-2-ol (classe II) avec ion dichromate

- Réduction des ions dichromate en ions chrome
- Alcool oxydé en cétone (mis en évidence grâce au test DNPH puis réactif de Schiff)
- Equation d'oxydation du butan-2-ol : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(O)-CH}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- ALCOOL SECONDAIRE EST OXYDE EN CETONE
- Même si les ions dichromate sont en excès l'oxydation s'arrête à la formation de la cétone

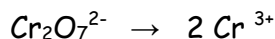
Cas des alcools tertiaires : ils ne sont pas oxydés (ne possèdent pas un H sur leur carbone fonctionnel)

NB : les expériences 1 et 2 peuvent être reprises avec une solution de permanganate de potassium au lieu de dichromate. Dans ce cas, le couple mis en jeu est $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

- Equation de réduction des ions permanganate : $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- Le nombre de protons libérés par l'alcool dépend du nombre de H sur son carbone fonctionnel ainsi que du produit de la réaction
- Lors de l'oxydation des alcools primaires, si l'oxydant est en excès on a libération de 4 protons H^+ par l'alcool primaire pour s'oxyder en acide carboxylique
- Lors de l'oxydation des alcools secondaires en cétones, l'alcool libère deux protons

Remarque : comment équilibrer une réaction d'oxydoréduction

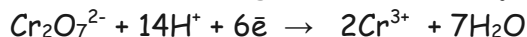
a) on équilibre les éléments autres que l'oxygène et l'hydrogène (ici le Cr)



b) on équilibre l'oxygène que l'on retrouve sous forme de H_2O : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

c) on équilibre l'hydrogène que l'on retrouve sous forme d' H^+ : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

d) on équilibre la charge électrique en ajoutant des électrons du côté de l'oxydant :



e) H^+ n'existant pas en solution on le remplace par H_3O^+ , on ajoute de part et d'autre autant de H_2O qu'il y a de H^+ ($\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$):



Nb : la partie e) est facultative.

C. Déshydratation

a. Déshydratation intramoléculaire

- Se fait à 180° : chauffer l'alcool en présence d'acide sulfurique
- On obtient un alcène et de l'eau

b. Déshydratation intermoléculaire

- Se fait à 140° : chauffer l'alcool en présence d'acide sulfurique
- On obtient un éther-oxyde à partir de deux molécules d'alcool

NB :

- Déshydratation d'un alcool = alcène ou éther-oxyde
- Règle de Zaitsev : lors de la déshydratation intramoléculaire, la double liaison se forme préférentiellement sur le carbone le plus substitué (qui porte le moins d'H)
- Test d'identification de l'alcène : décoloration de l'eau de brome
- En réalité les deux types de déshydratation se produisent simultanément
- Déshydratation intramoléculaire facile avec les alcools tertiaires : pas nécessaire de chauffer dans certains cas
- Déshydratation intermoléculaire est plus facile avec les alcools primaires, puis secondaires enfin tertiaires
- Déshydratation intermoléculaire réalisée avec un mélange de deux alcools peut donner un mélange de 3 éther-oxydes R-O-R ; R-O-R' ; R'-O-R'

D. Estérification

- $\text{ALCOOL} + \text{ACIDE CARBOXYLIQUE} = \text{ESTER} + \text{EAU}$
- $\text{R-C(O)-OH} + \text{H-O-R'} \rightleftharpoons \text{R-C(O)-O-R'} + \text{H}_2\text{O}$
- Réaction réversible, lente et athermique
- Constante d'équilibre relative aux nombres de moles $K_n = \frac{n(\text{est}) \times n(\text{eau})}{n(\text{acide}) \times n(\text{alcool})}$
- Il existe aussi la constante d'équilibre relative aux concentrations (remplacer n par C)