

Groupes caractéristiques et oxydation des alcools



Lors d'efforts intenses et prolongés, un composé organique, l'acide lactique, s'accumule dans le sang et les muscles et est à l'origine de crampes musculaires. Les cornichons et la choucroute lui doivent leur goût aigrelet. La molécule d'acide lactique comporte deux groupes fonctionnels contenant des atomes d'oxygène.

► **Quels groupes fonctionnels comportant des atomes d'oxygène se rencontrent dans les molécules organiques ?**

La menthone est une molécule organique que l'on extrait en faibles quantités à partir notamment de la menthe poivrée (*mentha piperita*). D'odeur et de saveur fraîche analogues à celle de la menthe, la menthone s'obtient par oxydation ménagée d'un alcool, le menthol, que l'on isole facilement à partir de la menthe poivrée.

► **Quels produits peut-on obtenir par oxydation ménagée des alcools ?**



Objectifs du chapitre

- Connaître les familles de composés : alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, composés halogénés.
- Connaître les familles de composés obtenues par oxydation ménagée des alcools.
- Écrire la réaction d'oxydation d'un alcool par les ions permanganate en milieu acide.

Cours 194

Activités

1. Comment mettre en évidence un alcool ? (TP) 198
2. Tests caractéristiques des aldéhydes et des cétones (TP) 199
3. Étude qualitative de l'oxydation ménagée des alcools (TP) 200
4. Réactions acido-basiques ou de précipitation des composés organiques (TP) 202

Exercices 203

Les compétences expérimentales pour le BAC 210

Nombre de molécules organiques comportent un squelette carboné et des groupes fonctionnels (cf. chap. 8). On s'intéresse dans ce chapitre aux groupes fonctionnels et plus particulièrement à ceux comportant les éléments azote et oxygène.

1 Composés comportant de l'oxygène

1. Valence de l'atome d'oxygène

Le numéro atomique de l'atome d'oxygène est $Z = 8$. Sa structure électronique est $(K)^2(L)^6$.

Dans la couche externe, il apparaît un déficit de deux électrons pour satisfaire à la règle de l'octet : cet atome va donc établir deux liaisons avec d'autres atomes.

L'atome d'oxygène est divalent.

- Les deux liaisons établies par l'oxygène peuvent être simples entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène : cela donne la famille des *alcools*.
- Ces deux liaisons peuvent être une double liaison $-C=O$: cela donne les *composés carbonylés*.
- Enfin, il peut y avoir deux atomes d'oxygène sur le même atome de carbone et la fonction *acide carboxylique*, $-C(=O)OH$ apparaît.



La molécule d'acide lactique (Fig. 1) comporte les groupes caractéristiques alcools et acide carboxylique.

En chimie organique, l'atome de carbone lié à l'atome d'oxygène est qualifié d'atome de carbone fonctionnel (porteur de la fonction).

2. Alcools

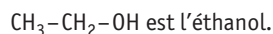
► Activité 1, p. 198

Les alcools sont les hydrocarbures contenant un groupe hydroxyle OH porté sur un atome de carbone tétraédrique.

On distingue trois classes d'alcool selon le nombre de groupes alkyl (chaînes carbonées) sur l'atome de carbone (Fig. 2).

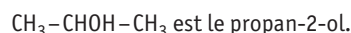
- Les alcools primaires ont un seul groupe alkyl sur l'atome de carbone fonctionnel.

Exemple



- Les alcools secondaires comportent deux groupes alkyls sur le carbone fonctionnel.

Exemple



- Les alcools tertiaires comportent trois groupes alkyl sur le carbone fonctionnel.

Les alcools primaires et secondaires peuvent être identifiés par leur action sur une solution acidifiée de permanganate de potassium (Fig. 3). Cette transformation menée à son terme permet d'identifier la classe de l'alcool (cf. § 3, p. 197).



- Le carbone est tétravalent.
- L'hydrogène est monovalent.

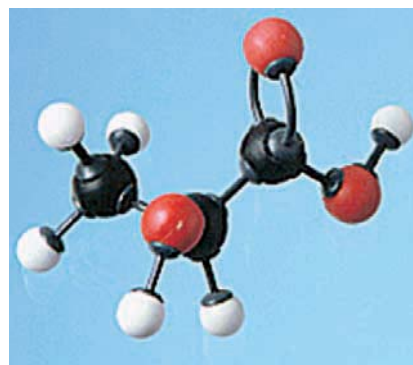


Fig. 1 – L'acide lactique, présent dans les muscles et dont l'excès est à l'origine des courbatures.



Structure des alcools :

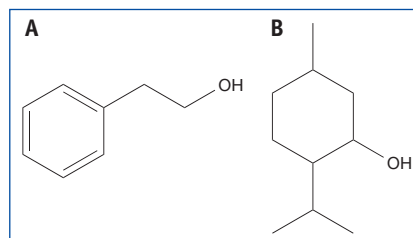
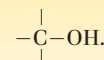


Fig. 2 – **A.** 2-phényléthanol, extrait des fleurs de roses et responsable de leur parfum ; **B.** menthol, extrait de la menthe japonaise et responsable de la sensation de fraîcheur.



Fig. 3 – Oxydation de l'éthanol.

3. Composés carbonylés

► Activité 2, p. 199

Les composés carbonylés sont des hydrocarbures présentant une double liaison $C=O$ dans l'enchaînement carboné.

Le test caractéristique permettant d'identifier la présence d'un composé carbonylé est celui de la 2,4-DNPH. En introduisant quelques gouttes de composé dans un tube à essais contenant de la 2,4-DNPH, on obtient un précipité jaune orangé (Fig. 4).

- La double liaison d'un composé carbonylé peut être en bout de chaîne, comme dans l'éthanal $CH_3-C=O$: le composé est alors un *aldéhyde*.



Les aldéhydes présentent la structure



Le réactif de Tollens ou la liqueur de Fehling permettent de mettre en évidence un aldéhyde.

Exemple

La molécule de benzaldéhyde comporte le groupe caractéristique aldéhyde CHO . Ce composé possède une odeur d'amande amère (Fig. 5).

- La double liaison peut être placée dans la chaîne, comme dans l'acétone, $CH_3-CO-CH_3$: le composé est alors une *cétone* (Fig. 6).

Les cétones présentent la structure



4. Fonction acide carboxylique

► Activité 4, p. 202

La fonction carboxyle $COOH$ est caractéristique des acides carboxyliques (Fig. 7).

Les acides carboxyliques présentent la structure

$$\begin{array}{c} R-C=O. \\ | \\ OH \end{array}$$

Exemples

- L'acide méthanoïque, de formule $HCOOH$, est aussi appelé acide formique (car sécrété par une espèce de fourmi).
- L'acide éthanoïque, de formule CH_3-COOH , est aussi appelé acide acétique : l'enzyme (*mycoderma acéti*) est responsable de la transformation du vin en vinaigre en présence du dioxygène de l'air.

Toutes les solutions aqueuses contenant un acide carboxylique ont un pH inférieur à 7. L'équation modélisant leur dissolution dans l'eau s'écrit :

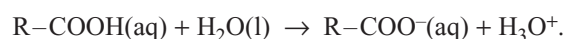


Fig. 4 – Test à la 2,4-DNPH.

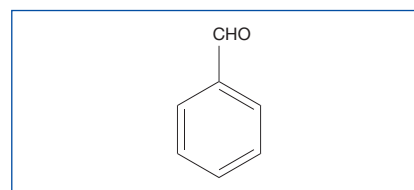


Fig. 5 – Le benzaldéhyde est identifiable par son odeur d'amande amère.

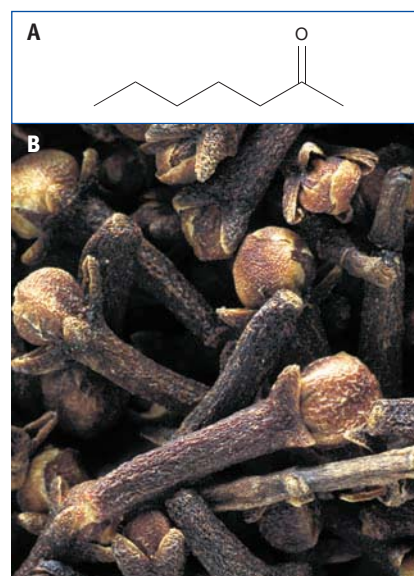


Fig. 6 – L'heptan-2-one (A) possède une odeur de clou de girofle (B).

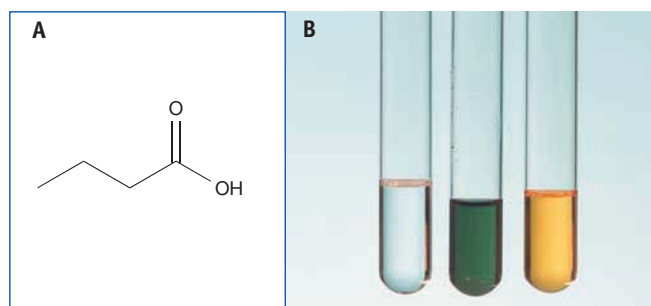


Fig. 7 – A, L'acide butanoïque (butyrique) est l'un des composés contenus dans le beurre ; B, test au BBT pour un acide carboxylique.

2 Composés contenant un autre hétéroatome

► Activité 4, p. 202

1. Dérivés halogénés

Les dérivés halogénés sont des hydrocarbures pour lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été remplacés par autant d'atomes d'halogène : F, Cl (Fig. 8), Br, I.

Exemples

- CH_2Cl_2 : dichlorométhane, utilisé comme solvant en chimie organique.
- CHCl_3 : trichlorométhane ou chloroforme, autrefois utilisé comme anesthésiant.
- $\text{CH}_2=\text{CHCl}$: chlorure de vinyle, dont la polymérisation donne le polychlorure de vinyle (PVC).
- $\text{CF}_2=\text{CF}_2$: tétrafluoroéthylène, dont la polymérisation donne le Téflon®.

On peut mettre en évidence la présence d'un dérivé halogéné grâce au test (Fig. 9) à la solution alcoolique de nitrate d'argent (qui ne fonctionne facilement que pour des dérivés halogénés tertiaires du type $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C}-\text{Cl}$).

2. Amines

Les amines sont des hydrocarbures contenant un atome d'azote lié à un ou plusieurs atomes de carbone.

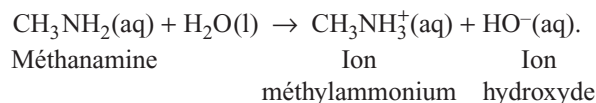
On rappelle que la valence de l'atome d'azote est égale à trois.
On distingue trois classes d'amines.

- Les amines primaires sont du type $\text{R}-\text{NH}_2$, avec R groupe alkyl.
- Les amines secondaires sont du type $\text{R}_1-\text{NH}-\text{R}_2$, avec R_1 et R_2 groupes alkyls.
- Les amines tertiaires sont du type $\text{R}_1-\text{N}-\text{R}_2$, avec R_1 , R_2 et R_3 groupes alkyls.



Les amines (Fig. 10A) ont en général une mauvaise odeur, comme la putrescine (Fig. 10B).

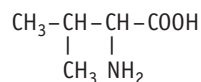
Les amines sont basiques : une goutte de bleu de bromothymol introduite dans une solution aqueuse de méthanimine rend la solution bleue (Fig. 11). Une amine est la base d'un couple acido-basique, dont l'acide conjugué est l'ion alkyl ammonium. Les couples sont $(\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2)$ et $(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-)$. L'équation bilan qui modélise la dissolution de l'amine dans l'eau s'écrit :



3. Acides α -aminés

Les acides α -aminés sont des composés organiques contenant sur un même atome de carbone une fonction acide carboxylique et une fonction amine primaire. La combinaison de ces acides aminés (par condensation) donne un peptide puis un polypeptide ; lorsque celui-ci est suffisamment grand, il s'agit d'une protéine.

Exemple



La valine est un acide aminé essentiel, qui n'est pas synthétisé par l'organisme humain et doit être apporté par l'alimentation.

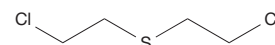


Fig. 8 – Cette molécule est le « gaz moutarde », utilisé pour la première fois lors de la Première Guerre mondiale en 1917.

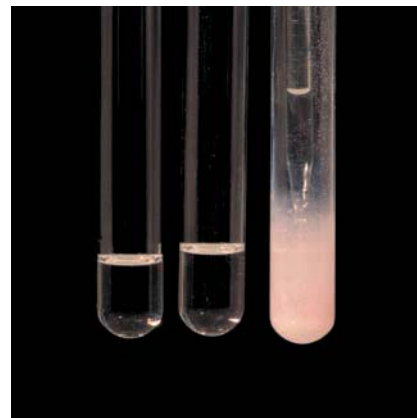


Fig. 9 – Test à la solution alcoolique de nitrate d'argent d'un dérivé halogéné tertiaire.

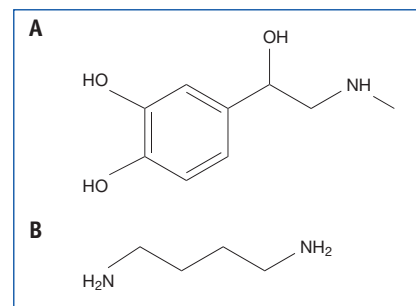


Fig. 10 – **A**, L'adrénaline est produite dans la glande rénale et agit notamment sur le muscle cardiaque pour augmenter la force des contractions.

B, La putrescine, dont l'odeur est celle des corps en décomposition (poisson pourri, par exemple).



Fig. 11 – Test au BBT d'une amine.

3 Oxydation ménagée des alcools

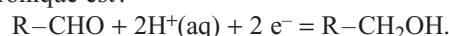
► Activité 5, p. 200

Une oxydation ménagée est une transformation d'oxydoréduction préservant le squelette carboné du composé organique de départ.

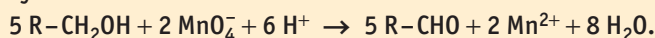
1. Oxydation ménagée d'un alcool primaire

- Lorsque l'oxydant est en défaut (**Fig. 12**), l'oxydation ménagée d'un alcool primaire $R-CH_2OH$ donne un aldéhyde $R-CHO$.

Le couple contenant l'alcool primaire est du type $(R-CHO/R-CH_2OH)$, dont la demi-équation électronique est :



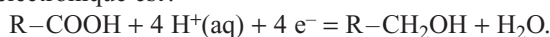
L'équation bilan de l'oxydation ménagée d'un alcool primaire en présence d'un défaut d'oxydant est :



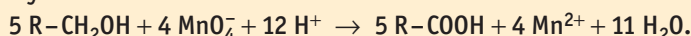
Cette technique est peu utilisée dans l'industrie (en raison des pertes en alcool).

- Lorsque l'oxydant est en excès (**Fig. 13**), l'oxydation ménagée d'un alcool primaire $R-CH_2OH$ donne un acide carboxylique $R-COOH$.

Le couple contenant l'alcool primaire est du type $(R-COOH/R-CH_2OH)$, dont la demi-équation électronique est :



L'équation bilan de l'oxydation ménagée d'un alcool primaire en présence d'un excès d'oxydant est :



Dans certaines conditions, on peut ainsi obtenir l'acide benzoïque à partir de l'alcool benzylique.

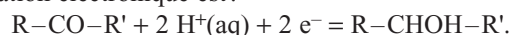
► Exercices 24 & 25, p. 207 & 208

2. Oxydation ménagée d'un alcool secondaire

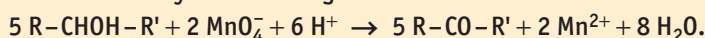
Que l'oxydant soit en défaut ou en excès, le résultat est le même.

L'oxydation ménagée d'un alcool secondaire $R-CHOH-R'$ donne une cétone $R-CO-R'$.

Le couple contenant l'alcool secondaire est du type $(R-CO-R'/R-CHOH-R')$, dont la demi-équation électronique est :



L'équation bilan de l'oxydation ménagée d'un alcool secondaire est :



Cette réaction permet la synthèse de la menthone à partir du menthol.

► Exercice 27, p. 209

3. Oxydation ménagée d'un alcool tertiaire

Un alcool tertiaire ne s'oxyde pas de façon ménagée.



L'oxydant est l'ion permanganate MnO_4^- en milieu acide. Il appartient au couple (MnO_4^-/Mn^{2+}) , dont la demi-équation électronique est :

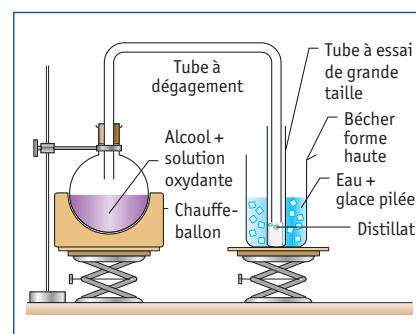
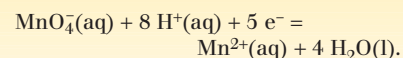


Fig. 12 – Montage permettant d'obtenir un aldéhyde lorsque l'oxydant est en défaut.



On détermine le degré alcoolique d'un vin en oxydant tout l'éthanol qu'il contient, puis en dosant l'excès d'oxydant.

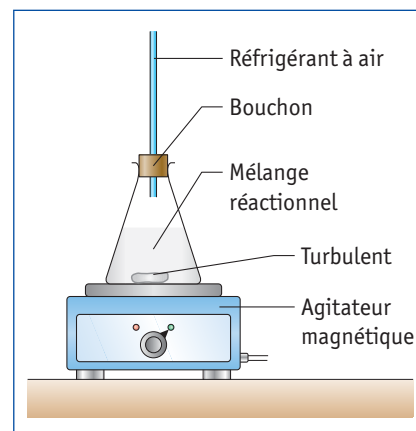


Fig. 13 – Dispositif pour l'oxydation ménagée en présence d'un excès d'oxydant.

ACTIVITÉ 1

Comment mettre en évidence un alcool ?

► Cours 1.2, p. 194

La mise en évidence de la présence d'un alcool peut se faire grâce à une réaction d'oxydation ménagée, au cours de laquelle le squelette carboné n'est pas modifié. Les oxydants sont nombreux : dans cette activité, on utilise l'ion permanganate (MnO_4^-), que l'on fait réagir sur des alcools primaire, secondaire et tertiaire. On utilise également le dioxygène de l'air.

➔ A Réaction de l'éthanol sur les ions permanganate

De formule $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, l'éthanol constitue l'alcool présent dans toutes les boissons alcoolisées. En présence d'ion permanganate et en milieu acide, on peut réaliser une oxydation ménagée de l'éthanol.

Dans un tube à essais, placer 5 mL de solution de permanganate de potassium de concentration

$0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ acidifiée (par de l'acide sulfurique). Ajouter 0,5 mL d'éthanol au contenu du tube à essais, puis noter les observations (Fig. 1).

Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction, pour laquelle les couples sont ($\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$) et ($\text{CH}_3\text{CHO}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$).

1. Écrire les demi-équations électroniques et en déduire l'équation bilan.
2. Pourquoi a-t-on acidifié la solution d'ions permanganate ?

● Conclusion : on peut oxyder de façon ménagée l'éthanol en utilisant les ions permanganate en milieu acide.

➔ B Oxydation des alcools en C_4

● Oxydation ménagée du butan-1-ol (Fig. 2)

Procéder comme précédemment et noter les observations.

Fig. 2 – A, Addition de l'alcool butan-1-ol sur la solution de permanganate. Résultats de l'oxydation pour le butan-1-ol (B), pour le butan-2-ol (C) et pour le 2-méthylpropan-2-ol (D).

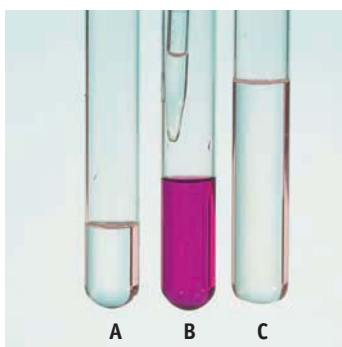
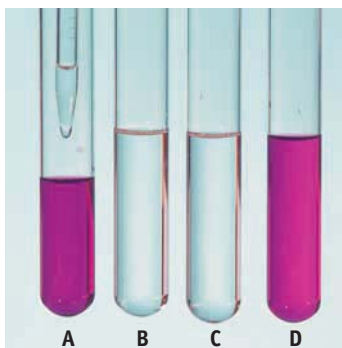


Fig. 1 – Oxydation de l'éthanol par l'ion permanganate : A, éthanol ; B, MnO_4^- ; C, le résultat du mélange.



● Oxydation ménagée du butan-2-ol

Procéder comme précédemment et noter les observations.

● Oxydation ménagée du 2-méthylpropan-2-ol

Procéder comme précédemment et noter les observations.

1. Peut-on généraliser l'oxydation ménagée à toutes les classes d'alcool ?
2. Ce test serait-il positif pour le quatrième isomère ?

● Conclusion

Les alcools primaires et secondaires sont oxydés de façon ménagée par les ions permanganate en milieu acide. Les alcools tertiaires ne sont pas oxydables de façon ménagée.

➔ C Oxydation ménagée de l'éthanol en présence d'un catalyseur solide

Cette manipulation, appelée expérience de la lampe sans flamme, est réalisée par le professeur. Elle permet de montrer que les produits d'une oxydation ménagée ne sont pas forcément uniques et qu'il est nécessaire de disposer de tests caractéristiques pour permettre leur identification.

Dans un bécher, on place de l'éthanol, que l'on chauffe légèrement de manière à obtenir des vapeurs d'alcool dans le ballon au-dessus du liquide. En utilisant une trompe à eau, on maintient un courant d'air au-dessus de l'alcool. On présente alors un tortillon de cuivre préalablement chauffé au rouge dans les vapeurs d'alcool. On constate que le tortillon reste rougeoyant un certain temps (Fig. 3) et on détecte deux parfums totalement différents : celui de la pomme et celui du vinaigre. L'odeur de la pomme est celle de l'éthanal, CH_3CHO ; celle du vinaigre correspond à l'acide éthanoïque, CH_3COOH .



Fig. 3 – Tortillon de cuivre rougeoyant au-dessus des vapeurs d'alcool.

1. Écrire l'oxydation de l'éthanol par le dioxygène de l'air en éthanal puis en acide éthanoïque.
2. Faire une recherche sur l'origine du nom vinaigre.
3. a. En conclusion, rappeler comment on peut mettre en évidence un alcool.
b. Quels oxydants peuvent être utilisés ?



2

Tests caractéristiques des aldéhydes et des cétones

► Cours 1.3, p. 195

Les aldéhydes et les cétones sont des composés carbonylés qui présentent la particularité d'être les seuls à réagir de manière positive aux tests décrits dans cette activité. Les composés polyfonctionnels, tels le glucose qui présente notamment une fonction aldéhyde, réagissent aussi de manière caractéristique.

→ A Test caractéristique de la fonction carbonyle

La 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH) permet de mettre en évidence la fonction carbonyle.

Dans un tube à essais, placer 1 mL de ce réactif de couleur jaune. Puis ajouter quelques gouttes de composé organique à tester. L'apparition d'un précipité jaune orangé atteste de la présence d'un composé présentant la double liaison C=O (Fig. 1).

Il s'agit d'une réaction de condensation entre la fonction carbonyle et le groupe NH_2 terminal de la 2,4-DNPH. Le solide jaune orangé peut être filtré et son point de fusion permet d'identifier le composé organique.

Pour ce test, il est impératif d'introduire le composé organique dans la 2,4-DNPH, et pas l'inverse car le solide obtenu est soluble dans un excès de composé organique.

Les aldéhydes et les cétones sont les seuls composés à réagir positivement à ce test.

1. Proposer une explication aux diverses couleurs des solides obtenus.
2. Un acide carboxylique RCOOH réagit-il avec la 2,4-DNPH ?

→ B Tests caractéristiques des aldéhydes

Deux tests peuvent être utilisés : le test à la liqueur de Fehling et celui au réactif de Tollens.

● Test à la liqueur de Fehling

On obtient la liqueur de Fehling en mélangeant en volumes égaux les deux solutions A et B :

- A est une solution de tartrate double de sodium et potassium (incolore) ;
- B est une solution de sulfate de cuivre II (bleue).

Le mélange donne une solution de couleur bleu nuit, contenant un ion complexe du cuivre II.

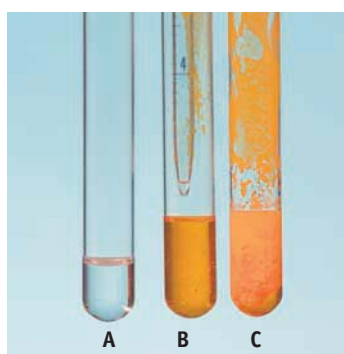


Fig. 1 – Test à la 2,4-DNPH.
A, Composé organique à tester ;
B, addition de ce composé à la solution de 2,4-DNPH ;
C, formation du précipité jaune orangé.

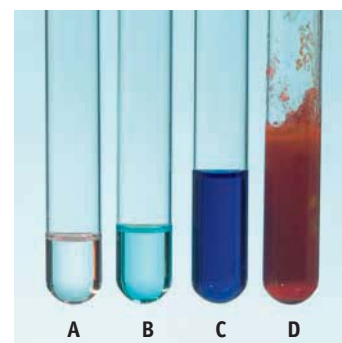


Fig. 2 – Test à la liqueur de Fehling :
A, solution de tartrate de sodium et potassium ;
B, solution de sulfate de cuivre ;
C, résultat du mélange ;
D, mise en évidence de la fonction aldéhyde.

On ajoute un aldéhyde à cette solution, puis on chauffe le tube à essais au bain-marie. On constate l'apparition d'un précipité rouge brique : seuls les aldéhydes donnent ce précipité rouge brique d'oxyde de cuivre, Cu_2O .

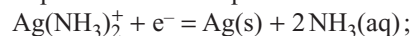
● Test au réactif de Tollens

Pour réaliser le test, il faut commencer par fabriquer le réactif, lequel est du nitrate d'argent ammoniacal : dans un tube à essais, placer quelques millilitres de solution de nitrate d'argent (incolore), puis ajouter goutte à goutte la solution d'ammoniac. On voit apparaître un précipité brun : il faut continuer l'addition jusqu'à la disparition de ce précipité (il ne faut pas en rajouter). Il reste alors un ion complexe incolore $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ dans le tube à essais.

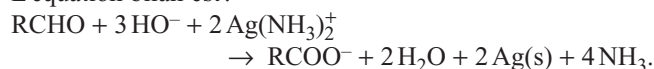
Dans le réactif ainsi fabriqué, on ajoute le composé organique et on place le tube à essais dans un bain-marie.

La formation d'un miroir d'argent sur les parois du tube à essais montre la présence d'un aldéhyde : seuls les aldéhydes donnent ce miroir d'argent métallique.

Les demi-équations électroniques sont :



L'équation bilan est :



1. Identifier les couples oxydoréducteurs.
2. Comment mettre en évidence la présence d'une cétone ?

● En conclusion...

Rappeler les tests caractéristiques permettant d'identifier les aldéhydes et les cétones. On indiquera les produits caractéristiques obtenus.

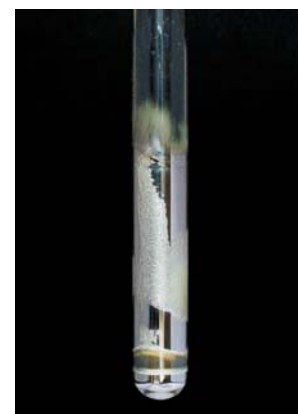


Fig. 3 – L'argent métallique se dépose sur les parois du tube.

3

Étude qualitative de l'oxydation ménagée des alcools

► Cours 3, p. 197

Cette étude expérimentale a pour but de réaliser des oxydations ménagées d'alcools primaires et secondaires dans différentes conditions expérimentales : l'oxydant sera soit en défaut, soit en excès par rapport à l'alcool. Il faudra, après avoir extrait le produit, tenter de l'identifier au moyen des tests caractéristiques déjà évoqués (cf. Activités 1 & 2).

→ A Données physico-chimiques

Dans ce tableau sont regroupées les données qui permettent de choisir le bon dispositif expérimental.

Nom du composé	Butan-1-ol	Butan-2-ol	Butanal
Température de fusion sous P_{atm} (°C)	- 90	- 115	- 96
Température d'ébullition sous P_{atm} (°C)	117,7	98	75
Densité	0,810	0,808	0,800
Solubilité dans l'eau à 20 °C (g.L ⁻¹)	79	125	37
Solubilité dans le cyclohexane à 20 °C	Infinie	Infinie	Infinie

Nom du composé	Butanone	Acide butanoïque	2-méthylpropan-2-ol
Température de fusion sous P_{atm} (°C)	- 87	- 8	25
Température d'ébullition sous P_{atm} (°C)	80	163,5	83
Densité	0,805	0,959	0,775
Solubilité dans l'eau à 20 °C (g.L ⁻¹)	350	56	Infinie
Solubilité dans le cyclohexane à 20 °C	Infinie	Infinie	Infinie

- Dans quel état physique sont les alcools à la température du laboratoire ?
- Comparer les températures d'ébullition du butan-1-ol et du butanal.
 - En déduire une façon de séparer ces deux composés dans un mélange.
- Comparer les températures d'ébullition du butan-2-ol et de la butanone.
 - En déduire une façon de séparer ces deux composés dans un mélange.
- En supposant que le mélange réactionnel contienne de l'alcool et un dérivé carbonylé, que se passe-t-il si l'on introduit du cyclohexane ?
- Après avoir précisé la famille à laquelle appartient le butanal, indiquer comment on peut le caractériser.
- Après avoir retrouvé la famille à laquelle appartient la butanone, dire comment on peut la caractériser.

→ B Oxydation ménagée, l'oxydant étant en défaut

● Montage (Fig. 1)

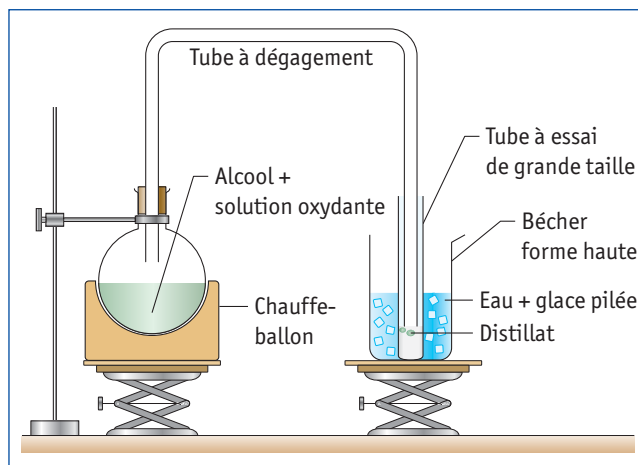


Fig. 1 – Dispositif proposé, en faisant en sorte que le chauffe-ballon ne soit pas à pleine puissance.

● Réactifs

L'oxydant, l'ion permanganate, se trouve dans une solution de permanganate de potassium (K^+ , MnO_4^-) à la concentration de $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu acide sulfurique à $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Introduire dans le ballon 80 mL de la solution oxydante et 5 mL de l'alcool (butan-1-ol ou butan-2-ol). Porter le mélange réactionnel à ébullition très douce et recueillir le produit qui distille dans le tube à essai. Retirer le tube à dégagement avant d'arrêter le chauffage.

- Expliquer comment et pourquoi il faut retirer le tube avant d'arrêter le chauffage.
- Quelle est la couleur du contenu du ballon à la fin de l'expérience ?

● Caractérisation du produit obtenu

Faire les tests à la 2,4-DNPH (attention à l'ordre) et à la liqueur de Fehling avec le produit obtenu.

- Compléter le tableau suivant.

Test réalisé sur le produit	2,4-DNPH	Liqueur de Fehling	Produit obtenu
Oxydation du butan-1-ol			
Oxydation du butan-2-ol			



4. a. En procédant à une généralisation, dire à quelle famille de composés conduit l'oxydation d'un alcool primaire lorsque l'oxydant est en défaut.
b. Même question si c'est un alcool secondaire.
5. a. Sachant que les couples d'oxydoréduction sont ($\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$) et ($\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}/\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}_2\text{OH}$) dans le cas de l'oxydation du butan-1-ol, écrire les équations électro- niques puis l'équation bilan.
b. Même question, sachant que le couple du butan-2-ol est ($\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5/\text{CH}_3\text{CHOHC}_2\text{H}_5$).
6. Calculer les quantités de matière d'ion permanganate et d'alcool dans les deux expériences.
7. a. Dresser le tableau d'avancement de la transformation et vérifier que l'oxydant est en défaut dans chaque cas.
b. Quelle constatation expérimentale permet de le confirmer?

→ C Oxydation ménagée, l'oxydant étant en excès

● Montage (Fig. 2)

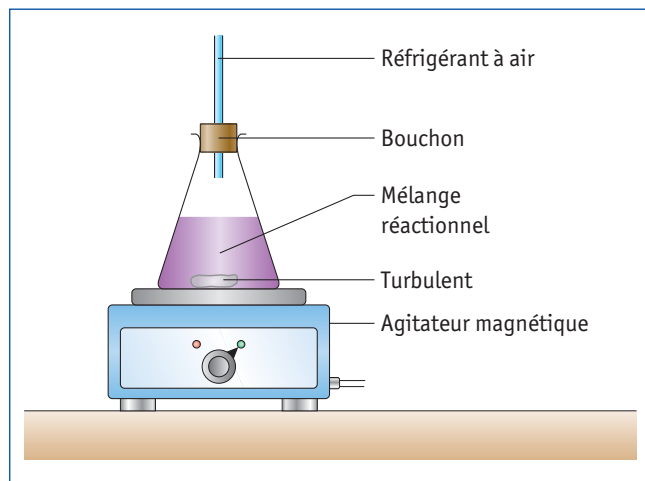


Fig. 2 – Dispositif proposé pour l'oxydation d'un alcool en présence d'un excès d'oxydant.

● Réactifs

L'oxydant, l'ion permanganate, se trouve dans une solution de permanganate de potassium (K^+ , MnO_4^-) à la concentration de $3,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Introduire dans l'erlenmeyer :

- 20 mL d'eau distillée mesurée à l'éprouvette graduée,
- 10 gouttes d'alcool avec une pipette graduée de 1 mL,
- 20 gouttes d'acide sulfurique concentré (gants et lunettes),
- 50 mL de la solution oxydante mesurée à l'éprouvette graduée (l'addition doit se faire lentement et avec précaution).

Fermer l'erlenmeyer avec le bouchon et son réfrigérant, puis agiter le contenu de l'erlenmeyer pendant plusieurs minutes.

1. Quelle est la couleur du contenu de l'erlenmeyer à la fin de l'expérience?

● Caractérisation du produit obtenu

On commence par extraire les produits organiques grâce au cyclohexane : on introduit 10 mL de cyclohexane, puis on mélange à nouveau pendant quelques minutes.

Faire les tests à la 2,4-DNPH (attention à l'ordre) et à la liqueur de Fehling avec le produit obtenu dans le cyclohexane.

2. Sachant que la densité du cyclohexane est $d = 0,78$, préciser la position des différentes phases dans l'ampoule à décanter.
3. a. Quelle phase faut-il recueillir?
b. Comment faut-il procéder?
4. Compléter le tableau suivant.

Test réalisé sur le produit	2,4-DNPH	Liqueur de Fehling	Produit obtenu
Oxydation du butan-1-ol			
Oxydation du butan-2-ol			

5. a. En procédant à une généralisation, dire à quelle famille de composés conduit l'oxydation d'un alcool primaire lorsque l'oxydant est en excès.
b. Même question s'il s'agit d'un alcool secondaire.
6. a. Sachant que les couples d'oxydoréduction sont ($\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$) et ($\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}/\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}_2\text{OH}$) dans le cas de l'oxydation du butan-1-ol, écrire les équations électro- niques puis l'équation bilan.
b. Même question, sachant que le couple du butan-2-ol est ($\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5/\text{CH}_3\text{CHOHC}_2\text{H}_5$).
7. Calculer les quantités de matière d'ion permanganate et d'alcool dans les deux expériences, sachant qu'avec une pipette de 1 mL, il faut 25 gouttes pour obtenir 1 mL.
8. a. Dresser le tableau d'avancement de la transformation et vérifier que l'oxydant est en excès dans chaque cas.
b. Quelle constatation expérimentale permet de le confirmer?

4

Réactions acido-basiques ou de précipitation des composés organiques

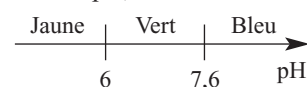
► Cours 1.3 & 2.1, p. 195 & 196

On s'intéresse dans cette activité expérimentale aux propriétés acido-basiques des composés organiques comportant une fonction acide carboxylique ou amine. On étudie en particulier leur dissolution dans l'eau et l'on met en évidence leur caractère acide ou basique au moyen d'un indicateur coloré, le bleu de bromothymol. On s'intéresse également à des réactions de précipitation permettant de mettre en évidence des composés halogénés.

→ A Tests acido-basiques

• Fonction acide carboxylique

L'indicateur coloré acido-basique de choix est le bleu de bromothymol, lequel change de couleur selon la nature, acide ou basique, du milieu :



Dans un tube à essais contenant de l'eau distillée et quelques gouttes de bleu de bromothymol, ajouter quelques gouttes d'acide carboxylique à l'aide d'une pipette (Fig. 1).

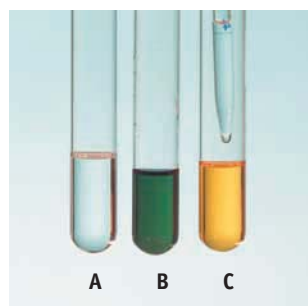


Fig. 1 – A, Solution aqueuse d'acide carboxylique; B, solution de BBT; C, ajout de la solution A au tube B.

1. a. Quelle est la couleur de la solution contenue dans le tube C?
b. Cette solution est-elle acide ou basique?
2. a. Écrire l'équation de la réaction acido-basique modélisant la transformation associée à la dissolution de l'acide carboxylique RCOOH dans l'eau.
b. Indiquer les couples acido-basiques en présence.

• Fonction amine

Même protocole que précédemment (Fig. 2).

3. a. Quelle est la couleur de la solution contenue dans le tube?
b. Cette solution est-elle acide ou basique?
4. Écrire l'équation de la réaction acido-basique modélisant la transformation chimique associée à la dissolution de l'amine R-NH₂ dans l'eau.
5. Identifier les couples acido-basiques.

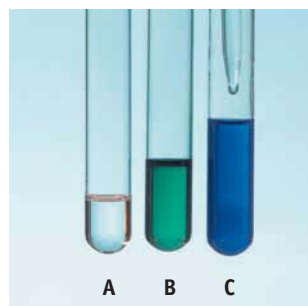


Fig. 2 – A, Solution aqueuse d'amine; B, solution de BBT; C, ajout de la solution A au tube B.

→ B Tests de précipitation

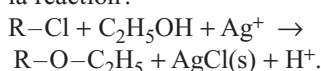
ATTENTION

Bien regarder les pictogrammes de sécurité des composés halogénés : la plupart de ces composés sont dangereux et il ne faut pas jeter le résultat des expériences dans l'évier.

• Composés halogénés (chlorés) tertiaires

Pour ce test, il faut disposer d'une solution de nitrate d'argent à 2 % en masse dans l'éthanol à 95°. Dans un tube à essais propre et sec, placer quelques millilitres de cette solution et ajouter quelques gouttes du composé halogéné (chloré) tertiaire (Fig. 3).

L'apparition d'un précipité blanc montre la présence d'un composé halogéné selon la réaction :



Si le dérivé halogéné est secondaire (du type R₁R₂CHCl), la réaction est plus lente et nécessite éventuellement un léger chauffage. Cette réaction ne se fait quasiment pas en présence d'un dérivé halogéné primaire comme CH₃-CH₂Cl.

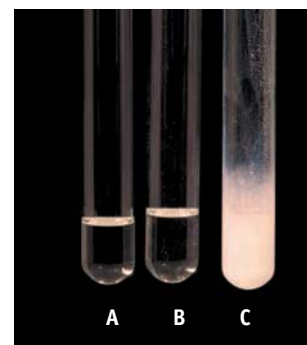


Fig. 3 – A, Solution de nitrate d'argent dans l'éthanol; B, dérivé halogéné chloré; C, après addition de B dans A.

• Composés halogénés (bromés) tertiaires

Le même réactif et le même protocole permettent d'observer la formation d'un précipité jaune pâle de bromure d'argent avec les composés tertiaires (Fig. 4).

Écrire l'équation de la réaction sur le modèle de la précédente.

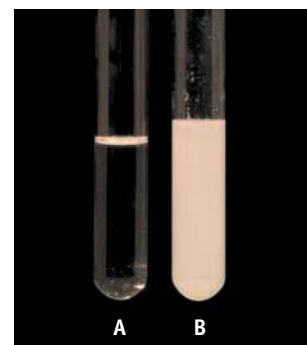


Fig. 4 – A, Dérivé halogéné bromé; B, précipité jaune de bromure d'argent.

• En conclusion...

Compléter le tableau :

- en mettant une croix lorsque la réaction ne se fait pas ;
- en indiquant le résultat lorsque la réaction se fait.

Composé	Test au BBT	Test au nitrate d'argent
Acide carboxylique		
Dérivé halogéné tertiaire		
Amine		