

1 Où l'on découvre l'oxydation des alcools

1.1 Expériences

- Dans trois tubes à essais, placer respectivement 2 mL de butan-1-ol, de butan-2-ol et de méthylpropan-2-ol.
- Ajouter dans chaque tube quelques gouttes de permanganate de potassium acidifié.
- Attendre une minute, si rien ne se passe, placer les tubes au bain-marie.
- Faire un schéma des expériences et noter vos observations.

1.2 Interprétation

a. Donner les formules semi-développées de chacun des trois alcools.

b. Quels points communs ont ces trois alcools ? Quelles différences les trois atomes de carbone *fonctionnels* (c'est-à-dire porteurs du groupe caractéristique hydroxyle -OH) présentent-ils ? Les classer en trois catégories.

c. L'ion permanganate appartient au couple d'oxydo-réduction (ion permanganate/ion manganèse (II)) ($\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$). Écrire la demi-équation associée à ce couple. L'ion permanganate est-il oxydé ou réduit au cours de la réaction ?

d. Même question pour le butan-2-ol, sachant qu'il appartient au couple ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O} / \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$).

e. En déduire l'équation chimique de la réaction qui a lieu dans le tube n° 2.

f. Quelles observations faites sur les trois tubes permettent d'affirmer que tous les alcools ne s'oxydent pas ?

2 Où l'on découvre comment identifier un aldéhyde, une cétone ou même (osons !) un acide carboxylique

2.1 Préliminaire

g. Représenter tous les isomères de formule brute $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ possédant un groupe carbonyle. Les classer dans la famille des aldéhydes et des cétones et les nommer.

2.2 Expériences

- La 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH en abrégé, pour les intimes) est un réactif qui permet de mettre en évidence la présence du groupe carbonyle.
Mode d'emploi : quelques gouttes de ce réactif acidifié ajouté à une solution aqueuse de cétone ou d'aldéhyde conduit à un précipité jaune orangé.
- Un autre test utilise la « liqueur de Fehling », qui est un réactif à base d'ions cuivre (II) Cu^{2+} . Ce réactif, chauffé avec un aldéhyde, donne un précipité rouge brique d'oxyde de cuivre Cu_2O . En revanche, chauffé avec une cétone, le test est négatif.
- Une série de tests permettant d'identifier les produits formés dans les tubes 1 et 2 a été réalisée. Les résultats sont les suivants :
 - pour le tube 1 : les tests à la 2,4-DNPH et à la liqueur de Fehling sont positifs ;

— pour le tube 2 : seul le test à la 2,4-DNPH est positif.

- On a testé au papier pH le contenu des tubes 1 et 2. Seul le contenu du tube 1 est acide.

2.3 Analyse

h. Le test à la 2,4-DNPH permet-il de distinguer un aldéhyde d'une cétone ?

i. L'élément chimique cuivre appartient au couple ($\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_2\text{O}$). Au cours du test mettant en jeu la liqueur de Fehling, les ions cuivre sont-ils oxydés ou réduits ? Qu'en est-il de l'aldéhyde testé ?

j. À partir des résultats des tests, nommer les produits obtenus dans les tubes 1 et 2.

k. Les aldéhydes peuvent être oxydés en acide carboxylique en présence d'un oxydant comme les ions permanganate, si l'oxydant est en excès. À partir des résultats des tests, indiquez le nom et la formule de l'acide qui a pu se former, ainsi que le numéro du tube concerné.

3 Généralisation : quelques oxydations en chimie organique

3.1 Où l'on dresse un très joli petit tableau récapitulatif

1. Complétez le tableau récapitulatif, récapitulant les oxydations ménagées que l'on peut envisager :

| | | |
|-------------------|---|---|
| Alcool primaire | → | → |
| | → | → |
| Alcool secondaire | → | → |
| | → | → |
| Alcool tertiaire | → | → |
| | → | → |

3.2 Où l'on écrit de belles équations d'oxydations de composés organiques oxygénés

m. Écrire les deux demi-équations correspondantes à l'oxydation de l'alcool primaire en aldéhyde par les ions permanganate, puis l'équation-bilan de cette oxydation.

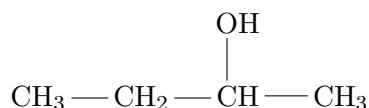
n. Écrire les deux demi-équations correspondantes à l'oxydation de l'aldéhyde en acide carboxylique par les ions permanganate, puis l'équation-bilan de cette oxydation.

4 Correction des questions de la séance (important !)

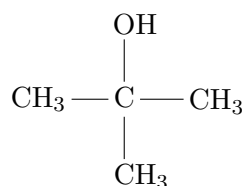
a. Butan-1-ol :



Butan-2-ol :



Méthylpropan-2-ol :



b. Les trois alcools ont une chaîne carbonée à quatre atomes de carbone.

Ils ont tous trois la même formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, donc ce sont des isomères.

L'atome de carbone *fonctionnel* est l'atome de carbone qui porte la fonction chimique, ici la fonction alcool $\text{R} - \text{OH}$.

- pour le butan-1-ol, le carbone fonctionnel est lié à 2 atomes d'hydrogène et à 1 atome de carbone ;
- pour le butan-2-ol, le carbone fonctionnel est lié à 1 atome d'hydrogène et à 2 atomes de carbone ;

— pour le méthylpropan-2-ol, le carbone fonctionnel est lié à 0 atomes d'hydrogène et à 3 atomes de carbone.

Plus il y a d'atomes d'hydrogène sur un atome de carbone, moins il est *substitué* ; et inversement, moins il reste d'hydrogène, plus il est substitué.

Cette notion de *substitution* d'un atome de carbone est importante, car elle change complètement les réactions chimiques que peut subir un atome de carbone. Pour faire simple, un atome de carbone qui serait totalement substitué ne peut plus échanger d'atomes d'hydrogène contre d'autres atomes de carbone ou d'autres hétéroatomes (pour ajouter d'autres groupes fonctionnels). Si un atome de carbone est lui-même entièrement entouré d'atomes de carbone ou d'hétéroatomes, il va être bien plus compliqué de le faire réagir sans casser toute la molécule. Si vous arrivez à casser une liaison $\text{C} - \text{C}$ par exemple, l'énergie libérée va être telle qu'en général on se retrouve avec une combustion de la totalité de la molécule (c'est une oxydation totale).

Pour revenir à la question et aux trois molécules proposées, dans le premier cas, on dit que l'alcool est primaire ; dans le deuxième cas, on dit que l'alcool est secondaire ; et dans le troisième cas, on dit que

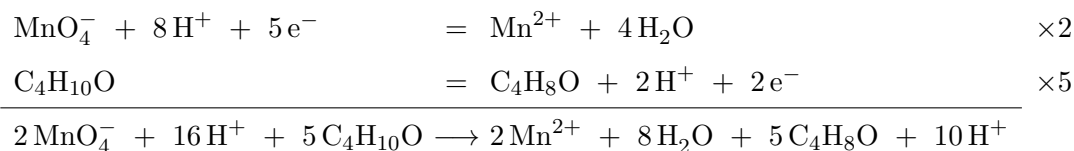
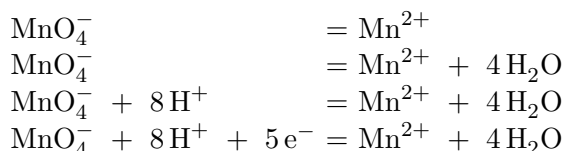
l'alcool est tertiaire.

Un alcool dont le carbone fonctionnel n'est pas substitué ou monosubstitué est dit **primaire**.

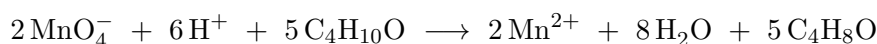
Un alcool dont le carbone fonctionnel est disubstitué est dit **secondaire**.

Un alcool dont le carbone fonctionnel est trisubstitué est dit **tertiaire**.

- c. Demi-équation pour le couple ($\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$), où l'on montre les différentes étapes :

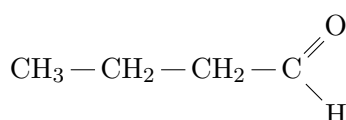


Il faut ensuite simplifier l'équation-bilan :

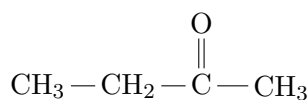


- f. Dans le troisième tube, on ne constate pas de changement de couleur. Donc l'alcool tertiaire (le méthylpropan-2-ol) ne s'oxyde pas, contrairement aux alcools primaire et secondaire.

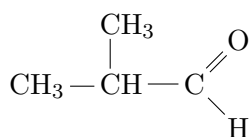
- g. Isomères de $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ avec un groupe carbonyle $\text{R}=\text{O}$:



Le butanal, un aldéhyde



La butanone, une cétone

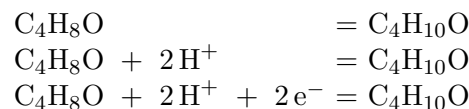


Le 2-méthylpropanal, un aldéhyde

- h. Non : le test à la 2,4-DNPH permet seulement de mettre en évidence le groupe carbonyle $\text{R}=\text{O}$, et pas de distinguer entre un aldéhyde et une cétone. Pour cela, il faut utiliser le test à la liqueur de Fehling,

L'ion permanganate MnO_4^- est un oxydant, il est réduit (il faut avoir en tête le schéma général $\text{Ox} + \text{ne}^- = \text{Réd}$ pour répondre à cette question).

- d. Le butan-2-ol a pour formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, on constate qu'il s'agit du réducteur du couple oxydant/réducteur ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O} / \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$). Demi-équation associée au couple :



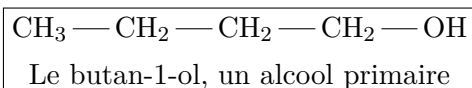
- e. Pour écrire l'équation chimique de la réaction qui a lieu dans le tube n° 2, il faut inverser la demi-équation établie précédemment pour le butan-2-ol. Il faut multiplier la demi-équation du permanganate par deux et celle du butan-2-ol par cinq, pour faire disparaître les électrons :

qui est spécifique aux aldéhydes (remarque : c'est le « test des sucres », car en général les sucres comme le glucose sont... des aldéhydes!).

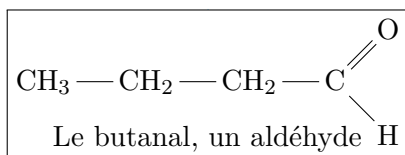
- i. Tel qu'indiqué dans le couple ($\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_2\text{O}$), les ions cuivre Cu^{2+} sont un oxydant, qui est donc réduit lors du test à la liqueur de Fehling. Et par conséquent, l'aldéhyde testé est un réducteur, qui est oxydé.

- j. Le test à la DNPH permet d'identifier le groupe carbonyle dans les tubes 1 et 2, sans que l'on sache s'il s'agit d'aldéhydes ou de cétones.

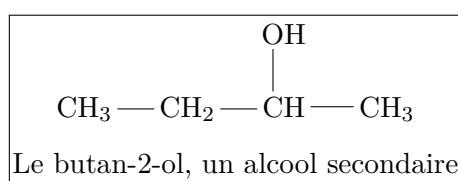
Le test positif à la liqueur de Fehling permet d'identifier un aldéhyde dans le tube 1. Parmi les isomères de $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ qui soient un aldéhyde, on a d'après la question g. deux choix, soit le butanal, soit le 2-méthylpropanal. Avec comme réactif du butan-1-ol, on pourra se convaincre qu'il est plus probable d'avoir obtenu du butanal. Obtenir le 2-méthylpropanal comme aldéhyde à partir du butan-1-ol nécessite de ramifier la chaîne carbonée, ce qui est possible, mais pas dans les conditions de l'expérience (c'est un reformage appelé isomérisation, couramment pratiqué à haute température pour traiter les coupes du pétrole).



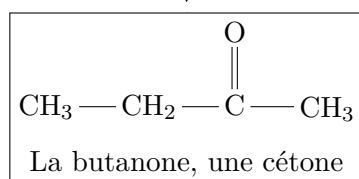
Tube 1 Oxydation ménagée



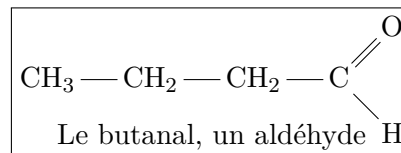
Le test négatif à la liqueur de Fehling permet d'exclure l'aldéhyde dans le tube 2, qui contient donc une cétone, puisqu'il doit présenter un groupe carbonyle. Toujours d'après la question g, il s'agit donc de la butanone.



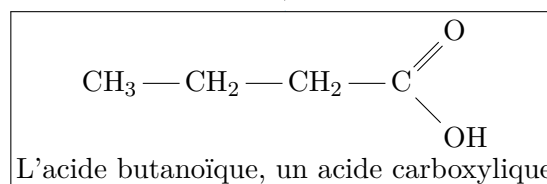
Tube 2 Oxydation ménagée



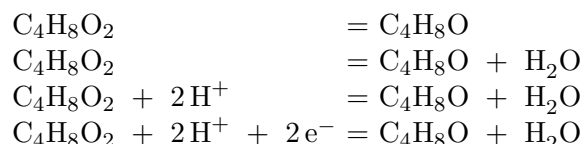
- k. Le test au papier pH indique un caractère acide dans le tube 1 uniquement. Donc l'acide carboxylique est identifié dans ce tube. Il s'agit de l'oxydation d'un aldéhyde en acide carboxylique, donc pour le tube 1, de la transformation du butanal en acide butanoïque :



Tube 1 Oxydant en excès

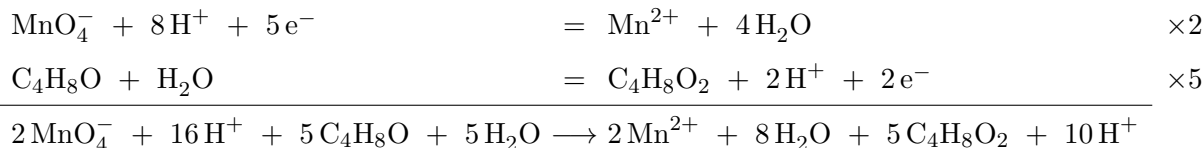


- l. Le tableau récapitulatif complet est proposé en fin de corrigé. On constate que plusieurs réactions d'oxydation ménagée ne sont pas possibles ; en effet, si le carbone fonctionnel est trop substitué, il ne peut pas recevoir les groupes carbonyle ou carboxyle.
- m. Les alcools sont des isomères de même formule brute, et forment un aldéhyde ou une cétone de même formule brute. Les demi-équations ont donc en fait déjà été écrites aux questions c et d, et l'équation-bilan a été écrite à la question e.
- n. L'aldéhyde est cette fois-ci un réducteur, qui est oxydé par l'excès d'ions permanganate pour former un oxydant, l'acide carboxylique. L'acide carboxylique formé est l'acide butanoïque, de formule brute $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Le couple mis en jeu est $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2/\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$ et la demi-équation électronique s'écrit :

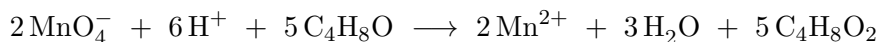


L'équation-bilan est proposée en fin de corrigé.

| Groupes hydroxyles | → | Groupes carbonyles | → | Groupes carboxyles |
|---|---|---|---|--|
| Alcool primaire | → | Aldéhyde | → | Acide carboxylique |
| $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ | → | $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$ | → | $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$ |
| Alcool secondaire | → | Cétone | → | - |
| $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$ | → | $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | → | - |
| Alcool tertiaire | → | - | → | - |
| $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | → | - | → | - |



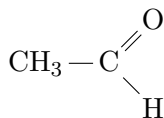
Il faut ensuite simplifier l'équation-bilan :



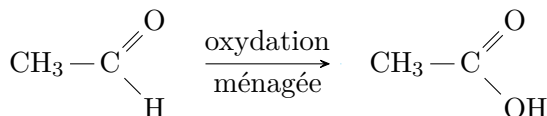
Exercices du chapitre 25 (corrigés)

25.1 N° 6 p. 384 – L'éthanal

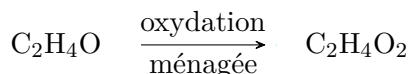
1. Formule développée de l'éthanal :



2.a. Par oxydation ménagée, l'éthanal est transformée en acide éthanoïque :



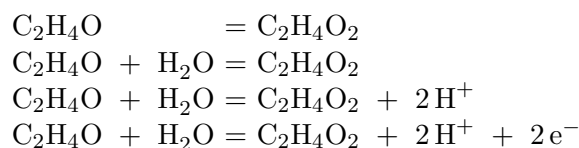
En formules brutes :



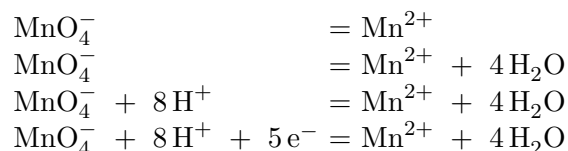
Le couple oxydant/réducteur en jeu est le couple acide éthanoïque/éthanal ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$).

L'ion permanaganate MnO_4^- quant à lui est un oxydant qui est réduit en ion manganèse (II) Mn^{2+} : le couple oxydant/réducteur en jeu est ($\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$).

2.b. L'éthanal $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ est un réducteur qui est oxydé en acide éthanoïque $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ selon la demi-équation électronique, dont l'on montre les étapes d'équilibrage :



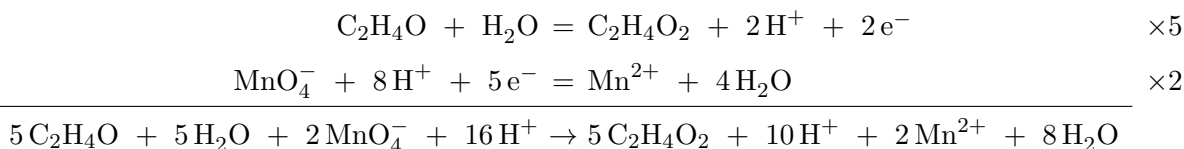
L'ion permanaganate MnO_4^- quant à lui est un oxydant qui est réduit en ion manganèse (II) Mn^{2+} :



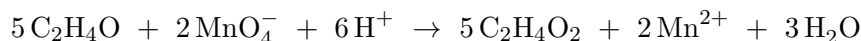
2.c. Pour écrire l'équation globale de l'oxydation de l'éthanal par le permanganate, il faut additionner les deux demi-équations de façon à faire disparaître les électrons.

Pour cela, il faut multiplier par 5 la première demi-équation, et par 2 la seconde. Ceci est montré en fin de corrigé.

Il ne faut pas oublier de simplifier cette équation : 5 molécules d'eau H_2O et 10 ions hydrogène H^+ sont présents des deux côtés de l'équation donc peuvent être éliminés.



Après simplification de l'équation-bilan :



25.2 N° 8 p. 384 – L'éthanol

1.a. Le produit organique obtenu, de formule brute $\text{CH}_3\text{—COOH}$, est l'acide éthanoïque.

1.b. L'éthanol est un réducteur, oxydé en acide éthanoïque, un oxydant. Le couple oxydant/réducteur associé est le couple acide éthanoïque/éthanol

(CH₃COOH/CH₃CH₂OH).

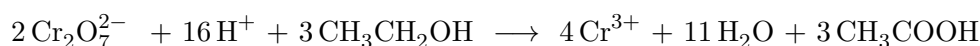
L'ion dichromate Cr₂O₇²⁻ est un oxydant, réduit en ion chrome (III) Cr³⁺, un réducteur. Le couple oxydant/réducteur associé est le couple ion dichromate/ion chrome (III) (Cr₂O₇²⁻/Cr³⁺).

2. Les seules espèces colorées en solution aqueuse dans cette réaction sont l'ion dichromate Cr₂O₇²⁻ (orange) et l'ion chrome (III) Cr³⁺ (vert).

La disparition de la coloration orange du mélange réactionnel et l'apparition de la coloration verte correspond donc à la consommation des ions dichromate et la formation d'ions chrome (III).

3. Les composés et solutions d'ions chrome sont cancérigènes. L'éthanol est volatil. L'acide sulfurique est corrosif.

4. Dressons un tableau d'avancement de l'équation de



| | | | | | | |
|----|-------------------|-------|-------------------|-------------|-------|-------------|
| EI | n_1 | Excès | n_0 | 0 | Excès | 0 |
| Ec | $n_1 - 2x$ | Excès | $n_0 - 3x$ | $4x$ | Excès | $3x$ |
| EF | $n_1 - 2x_{\max}$ | Excès | $n_0 - 3x_{\max}$ | $4x_{\max}$ | Excès | $3x_{\max}$ |

25.3 N° 14 p. 385 – Enquête organique

1. Ⓐ est la propanone, aussi appelée acétone (un dissolvant très courant) : une cétone ;
Ⓑ est le 2-méthylbutan-2-ol, un alcool tertiaire ;
Ⓒ est le butan-2-ol, un alcool secondaire ;
Ⓓ est la propanal, un aldéhyde.

2. Les molécules Ⓐ et Ⓓ portent un groupe carbonyle R=O, Ⓐ étant de la famille des cétones, et Ⓓ de la famille des aldéhydes ;

Les molécules Ⓑ et Ⓒ portent un groupe hydroxyle R-OH, elles sont de la famille des alcools.

- 3.a. On constate que des « précipités » (apparition d'un solide dans un liquide, la solution devient alors « trouble ») dans les tubes à essais 1 et 3. Ces deux tests sont positifs (+).

En revanche dans le tube à essais 2, la solution reste limpide, le test est négatif (-).

| | Ajour de... | | |
|--------|--|----------|-----------------|
| | Cr ₂ O ₇ ²⁻ | 2,4-DNPH | Liq. de Fehling |
| Tube 1 | - | + | - |
| Tube 2 | - | - | - |
| Tube 3 | + | + | + |

- 3.b. La 2,4-DNPH est un test caractéristique du groupe carbonyle. La liqueur de Fehling est un test caractéristiques des aldéhydes. Par conséquent, le tube

la réaction.

On note n_0 la quantité initiale d'éthanol, et $n_1 = c_1 V_1$ la quantité initiale d'ions dichromate. L'acide sulfurique apporte les ions hydrogène H⁺ en excès. Remarquons que l'eau est aussi en excès, étant le solvant.

S'il reste des ions dichromate, c'est donc que l'éthanol est le réactif limitant. Par suite, la quantité d'éthanol à l'état final est nulle :

$$n_0 - 3x_{\max} = 0 \quad \Rightarrow \quad x_{\max} = \frac{n_0}{3}$$

La quantité d'ions dichromate à l'état final est alors :

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{restant}} = n_1 - 2x_{\max}$$

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{restant}} = n_1 - \frac{2n_0}{3} \quad \text{c. q. f. d.}$$

1 contient une cétone, l'espèce Ⓐ, et le tube 3 un aldéhyde, l'espèce Ⓓ.

Le dichromate acidifié Cr₂O₇²⁻ est un oxydant puissant, qui réagit avec les alcools primaires ou secondaires et avec les aldéhydes. En plus de la confirmation quant au tube 3, ceci indique que le tube 2 ne contient ni un alcool primaire, ni un alcool secondaire, et encore moins un aldéhyde ou une cétone. Il ne peut contenir qu'un alcool tertiaire, et en conclusion il s'agit de l'espèce Ⓑ.

25.4 N° 19 p. 386 – Paracétamol

1. La réaction de synthèse s'effectue « mole à mole », il est donc peut être excessif de dresser un tableau d'avancement dans un cas aussi simple ; si le réactif limitant est crédité d'une quantité de $n_0 = 9,17 \times 10^{-2}$ mol, alors la quantité théorique de paracétamol que l'on peut obtenir est $n_{\text{th}} = n_0 = 9,17 \times 10^{-2}$ mol.

2. Quantité de paracétamol obtenue :

$$n_{\text{p}} = \frac{m_{\text{p}}}{M} = \frac{10,8}{151} = 7,15 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

3. Rendement de la synthèse :

$$\eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{th}}} = \frac{n_{\text{p}}}{n_{\text{th}}} = \frac{7,15}{9,17} = 77,8 \%$$

Le rendement doit toujours être compris entre 0 % et 100 %.

25.5 N° 20 p. 386 – L'arôme de banane

1. Calcul de la quantité de matière d'acide éthanoïque :

$$n_1 = \frac{m_1}{M(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)} = \frac{3,0}{60} = 0,050 \text{ mol}$$

Calcul de la quantité de matière de butan-1-ol :

$$n_2 = \frac{m_2}{M(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})} = \frac{4,0}{74} = 0,054 \text{ mol}$$

La réaction de synthèse s'effectue mole-à-mole ; on constate que l'acide éthanoïque est le réactif limitant.

2. La quantité théorique maximale d'arôme que l'on peut obtenir est $n_3 = n_1 = 0,050 \text{ mol}$. Ceci correspond à une masse maximale théorique d'arôme m_3 :

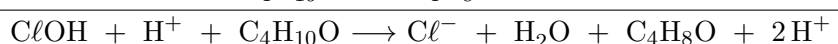
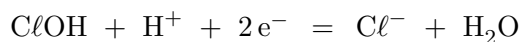
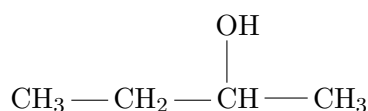
$$m_3 = n_3 \cdot M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2) = 0,050 \times 116 = 5,8 \text{ g}$$

3. Rendement de la synthèse :

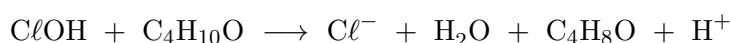
$$\eta = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{th}}} = \frac{m_{\text{exp}}}{m_3} = \frac{4,1}{5,8} = 71 \%$$

25.6 N° 24 p. 388 – Synthèse de la butanone

1.a. Le butan-2-ol, un alcool, de formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$:



On n'omet pas la simplification possible :



3.a. Quantité de matière d'acide hypochloreux :

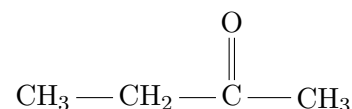
$$n_1 = \frac{m_1}{M(\text{ClOH})} = \frac{3,0}{53} = 0,057 \text{ mol}$$

Quantité de matière de butan-2-ol :

$$n_2 = \frac{m_2}{M(\text{butan-2-ol})} = \frac{2,0}{74} = 0,027 \text{ mol}$$

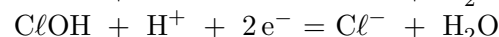
La réaction de synthèse s'effectue mole à mole, donc on constate que le butan-2-ol est bien le réactif limitant.

La butanone, une cétone, de formule brute $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$:

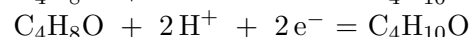


1.b. Le butan-2-ol est un alcool secondaire. En effet, son carbone fonctionnel (le carbone qui porte la fonction hydroxyle $\text{R}-\text{OH}$) est disubstitué, c'est-à-dire qu'il porte deux carbones et un seul hydrogène, en plus du groupe hydroxyle.

2.a. Couple formé de l'acide hypochloreux et des ions chlorure (ClOH/Cl^-) :



Couple formé de la butanone et du butan-2-ol ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}/\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) :



2.b. Équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction entre l'acide hypochloreux et le butan-2-ol :

3.b. La quantité théorique maximale de butanone que l'on peut obtenir est $n_3 = n_2 = 0,027 \text{ mol}$. On en déduit la masse de butanone :

$$m_3 = n_3 \cdot M(\text{butanone}) = 0,027 \times 72 = 1,9 \text{ g}$$

4. Rendement de la synthèse :

$$\eta = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{th}}} = \frac{m_{\text{exp}}}{m_3} = \frac{1,5}{1,9} = 79 \%$$

5. La butanone est une cétone. Le test de la 2,4-DNPH sera positif, celui de la liqueur de Fehling sera négatif.