

**SÉANCE 2 :**

**PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE  
QUELQUES COMPOSÉS OXYGÉNÉS**

**Situation-problème :**

Antoine se rend à un établissement pour une visite de courtoisie à ses amis malheureusement on lui fait comprendre que ceux-ci se trouvent au laboratoire de chimie et il s'y rend également.

Antoine trouve alors sur la place 04 flacons contenant un liquide d'une substance organique et incolore. L'un de ses amis lui dit que ce sont les composés oxygénés. Antoine, étourdi, ne comprend rien, comment ses amis pourront-ils l'aider à comprendre et à distinguer les différentes substances organiques contenues dans ces quatre flacons ?

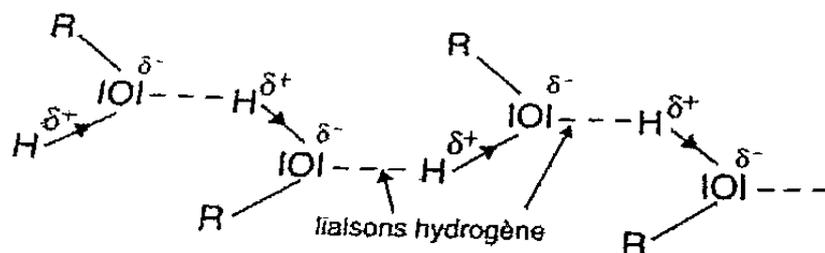
**Compétences attendues :** A la fin de cette séance, l'élève devra être capable de :

- Expliquer la relation entre les propriétés physiques (températures de fusion, d'ébullition, solubilité,...) et la structure moléculaire des alcools.
- Distinguer les aldéhydes des cétones par les tests à la 2,4-DNPH, au réactif de Schiff, au réactif de Tollens et à la liqueur de Fehling.
- Ecrire les équations-bilan des réactions chimiques.

**1. Propriétés physiques de quelques composés oxygénés**

**1.1. Propriétés physiques des alcools**

➤ Comme dans la molécule d'eau, la liaison O-H des alcools est polarisée car l'atome d'oxygène plus électronégatif que l'atome d'hydrogène, attire vers lui le nuage électronique de la liaison d'où l'apparition d'une charge négative ( $\delta^-$ ) sur l'oxygène et d'une charge partielle positive ( $\delta^+$ ) sur l'hydrogène. Par conséquent, il s'établit donc une interaction entre l'atome d'oxygène d'une molécule d'alcool et l'atome d'hydrogène d'une autre molécule d'alcool. Cette interaction moléculaire appelée **liaison hydrogène** ou **pont hydrogène** est nettement plus faible qu'une liaison chimique et est représentée par des pointillés.



- A cause de l'existence des liaisons hydrogène, les températures d'ébullition et de fusion des alcools sont nettement plus élevées que celles des alcanes correspondants.
- Les alcools de faibles masses molaires sont solubles dans l'eau en toutes proportions à cause de la possibilité de formation des liaisons hydrogène entre les molécules d'alcools et d'eau. Cette solubilité diminue avec l'allongement de la chaîne carbonée et augmente avec le nombre de groupes - OH présents dans la molécule (cas des **polyalcools** ou **polyols**).

**Exemples de polyols** (alcools possédant plusieurs groupes hydroxyles –OH portés par des carbones tétraédriques différents).

- **les diols** (alcools ayant deux fonctions alcools): le plus simple des diols est l'éthane-1,2-diol de formule HO—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—OH couramment appelé glycol ou éthylène glycol.

- **les triols** (alcools ayant trois fonctions alcools): le plus simple des triols est le propane-1,2,3-triol de formule HO—CH<sub>2</sub>—CHOH—CH<sub>2</sub>—OH couramment appelé glycérine.

## 1.2. Propriétés physiques des aldéhydes et cétones

\*Les aldéhydes et les cétones ont moins volatils que les alcanes dont ils dérivent.

\* Les températures d'ébullition et de fusion des aldéhydes et cétones sont plus élevées que celles des alcanes dont ils dérivent.

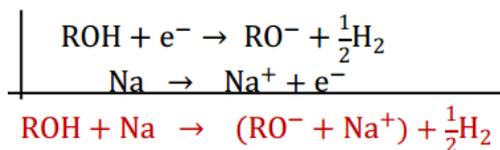
\* Les aldéhydes et les cétones à chaîne carbonée pas très longue sont polaires et donc solubles dans l'eau.

## 2. Propriété chimiques de quelques composés oxygénés

### 2.1. Propriétés chimiques des alcools

#### 2.1.1. Réaction des alcools avec le sodium

La réaction d'un alcool (R-OH) avec le sodium (Na) conduit à un **alcoolate de sodium (RONa)**. C'est une réaction d'oxydoréduction qui met en jeu les couples redox ROH/RO<sup>-</sup> et Na<sup>+</sup>/Na.



D'autres métaux actifs (Ca, Mg, Al) peuvent également former des alcoolates.



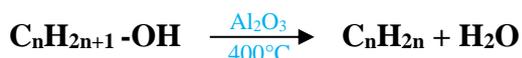
#### 2.1.2. Déshydratation des alcools

La déshydratation d'un alcool peut, en général, selon les conditions expérimentales, se dérouler de deux façons différentes :

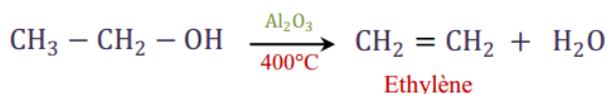
- **La déshydratation intramoléculaire**

Elle consiste à l'élimination d'une molécule d'eau par une molécule d'alcool. On obtient un **alcène**

La réaction est catalysée par l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> portée à 400°C.



**Exemple :**

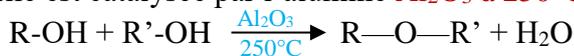


On obtient de manière préférentielle l'alcène le plus substitué (c'est-à-dire le moins hydrogéné sur les deux atomes de carbone qui s'engagent dans la double liaison).

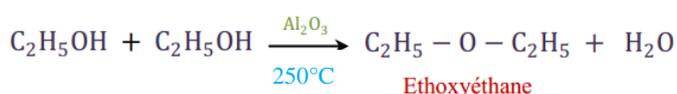
- **La déshydratation intermoléculaire**

Au cours de cette réaction, il y a élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules d'alcools.

Elle est catalysée par l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 250°C et conduit à la formation d'un **éther-oxyde**.



**Exemple :**

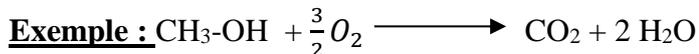
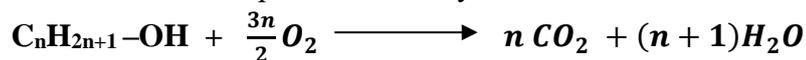


En fait, les deux types de déshydratation se produisent simultanément. A température élevée il se forme majoritairement l'alcène, à température moyenne, l'éther-oxyde.

### 2.1.3. Oxydation des alcools

#### 2.1.3.1. Oxydation vive dans l'air

La combustion complète d'un alcool dans l'air est une réaction de destruction de la chaîne carbonée de la molécule. Elle produit du dioxyde de carbone et de l'eau suivant l'équation-bilan :

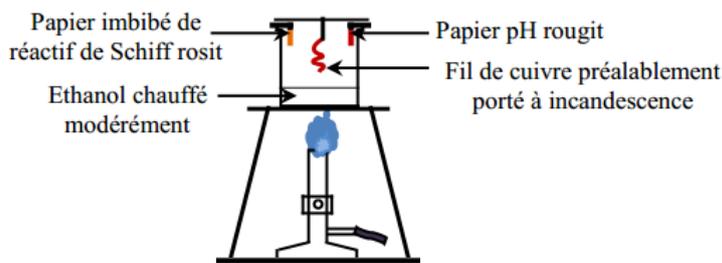


#### 2.1.3.2. Oxydation ménagée des alcools

C'est une oxydation douce qui s'effectue sans destruction de la chaîne carbonée de la molécule.

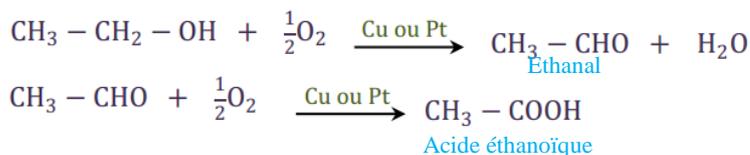
##### a. Oxydation catalytique en présence d'air

Cette opération est réalisable au laboratoire : il s'agit de l'**expérience de la lampe sans flamme**.

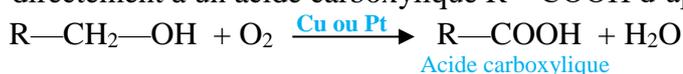


scintille grâce à la chaleur dégagée par la réaction chimique qui se produit dans le bocal : c'est donc une **réaction exothermique**.

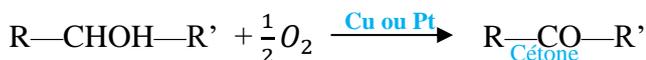
Dans le bocal il se forme successivement l'éthanal qui rosit le réactif de Schiff puis l'acide éthanóïque qui rougit le papier pH. Les couples redox mis en jeu ici sont :  $CH_3CHO/CH_3CH_2OH$ ,  $CH_3COOH/CH_3CHO$  et  $O_2/H_2O$ . Les équations-bilan de ces deux étapes successives s'écrivent :



En présence d'un excès de dioxygène, l'oxydation catalytique d'un alcool primaire conduit directement à un acide carboxylique  $R-COOH$  d'après l'équation-bilan :



- Avec un alcool secondaire on obtient une cétone.



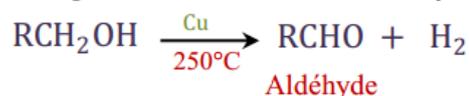
- Les alcools tertiaires ne s'oxydent pas.

Pour nommer un acide carboxylique  $R-COOH$  on place devant le nom de l'hydrocarbure correspondant le mot **acide** et remplace son **e** final par le suffixe **oïque**.

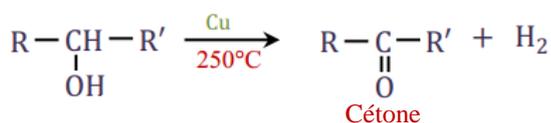
##### b. Oxydation par déshydrogénation catalytique en absence d'air

En absence d'air, on fait passer des vapeurs d'alcools sur de la poudre de cuivre très fine placée dans un four électrique à une température de  $250^\circ C$ .

- Avec un alcool primaire on obtient un aldéhyde.



- Avec un alcool secondaire, on obtient une cétone.



- Les alcools tertiaires ne s'oxydent pas.

Couples redox :  $RCHO/RCH_2OH$  et  $RCOR'/RCHOHR'$

**Remarque :** La déshydratation catalytique en absence d'air absorbe de la chaleur : c'est donc une réaction endothermique.

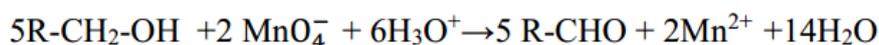
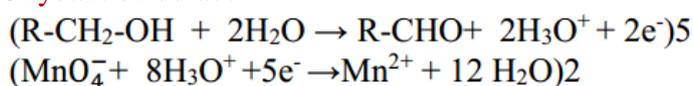
### c. Oxydation en solution aqueuse

Elle se fait en présence des oxydants telles les solutions de permanganate de potassium ou de dichromate de potassium.

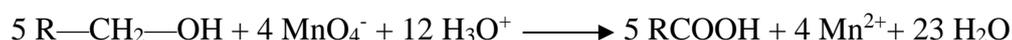
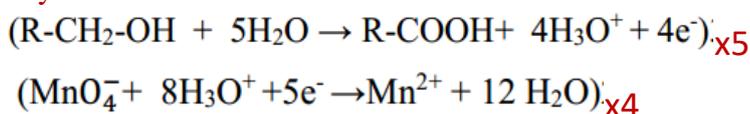
❖ Si l'oxydant est le permanganate de potassium, alors les couples redox mis en jeu sont : RCHO/RCH<sub>2</sub>O, RCOOH/RCH<sub>2</sub>OH, RCOR'/RCHOHR' et MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Mn<sup>2+</sup>.

\*Les alcools primaires conduisent aux aldéhydes lorsque l'oxydant est en défaut et aux acides carboxyliques R—COOH lorsque l'oxydant est en excès.

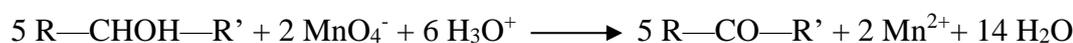
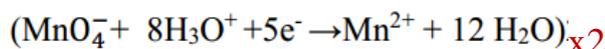
Oxydant en défaut :



Oxydant en excès :

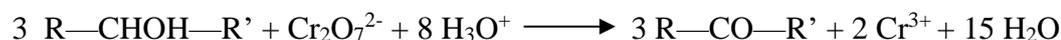


\*Les alcools secondaires conduisent aux cétones quel que soit la quantité d'oxydant.



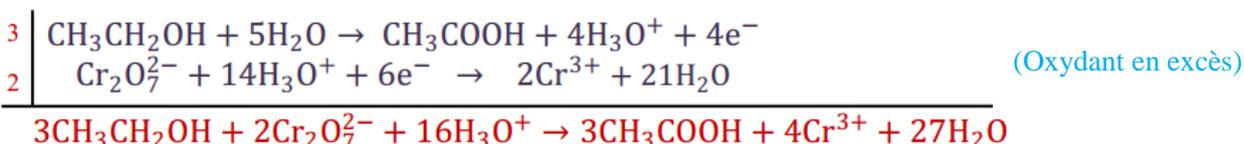
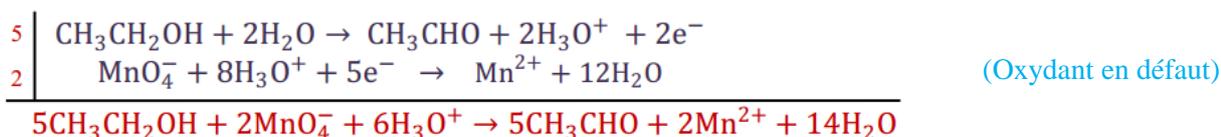
\*Les alcools tertiaires ne s'oxydent pas.

❖ Si l'oxydant est le dichromate de potassium, appartenant au couple redox Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>/Cr<sup>3+</sup>, alors on obtient les équations-bilan suivantes :



Les alcools tertiaires ne s'oxydent pas.

**Exemple :** Oxydation ménagée de l'éthanol



## Remarque :

L'oxydation ménagée permet de différencier les trois classes d'alcools.

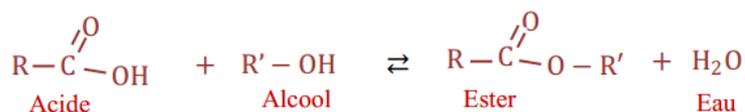
- L'oxydation d'un alcool primaire conduit à un aldéhyde, si l'oxydant est utilisé en défaut, et à un acide carboxylique, si l'oxydant est utilisé en excès.

- L'oxydation d'un alcool secondaire conduit à une cétone, quelque soit la quantité d'oxydant utilisé.

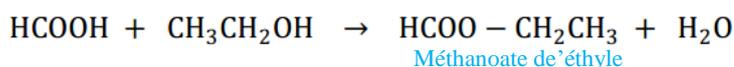
- L'oxydation d'un alcool tertiaire ne donne rien.

### 2.1.4. L'estérification

C'est l'action d'un acide carboxylique sur alcool conduisant à la formation d'un ester et de l'eau suivant l'équation-bilan :



Exple : réaction entre l'acide méthanoïque et l'éthanol.



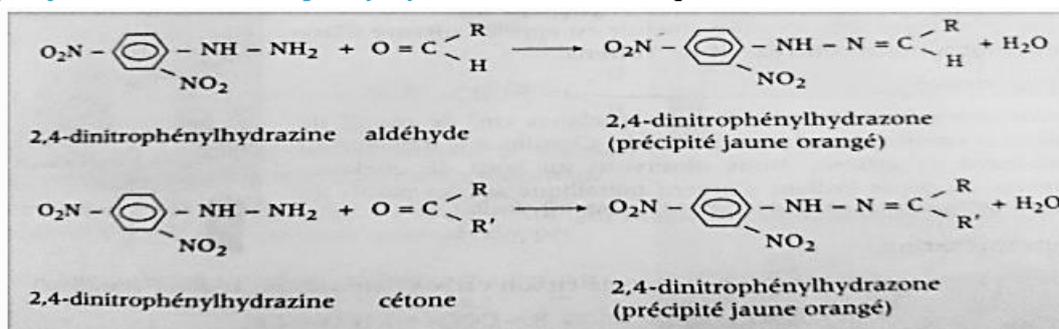
Cette réaction chimique est **lente, réversible et athermique**. Elle est limitée par la réaction inverse qui est l'hydrolyse de l'ester.

## Exemple :

### 2.2. Propriétés chimiques des aldéhydes et cétones

#### 2.2.1. Propriétés communes aux aldéhydes et cétones

En présence de la **2,4-Dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH)**, les aldéhydes et les cétones donnent un **précipité jaune** de **2,4-dinitrophénylhydrazone** selon les équations-bilan :



#### 2.2.2. Propriétés spécifiques aux aldéhydes

##### 2.2.2.1. Test au réactif de Schiff

Les cétones sont sans action sur le réactif de Schiff (incolore) par contre il rosit en présence des aldéhydes. Ce test permettant de distinguer les aldéhydes des cétones n'est pas toujours fiable car le réactif de Schiff peut aussi rosir en milieu basique ou par simple chauffage. Ainsi, les tests basés sur les propriétés réductrices des aldéhydes sont plus fiables.

##### 2.2.2.2. Propriétés réductrices des aldéhydes

On peut oxyder un aldéhyde en acide carboxylique, lorsqu'on est en milieu acide ou en ion carboxylate, lorsqu'on est en milieu basique.



##### a) Test à la liqueur de Fehling

Le test est positif lorsqu'il y a formation d'un **précipité rouge brique d'oxyde de cuivre I (Cu<sub>2</sub>O)** en présence d'un aldéhyde.

➤ **Préparation de la liqueur de Fehling.**

Dans quelques cm<sup>3</sup> de solution de sulfate de cuivre(II), versons progressivement une solution basique contenant les ions tartrate de formule <sup>-</sup>OOC-CHOH-CHOH-COO<sup>-</sup> notés T<sup>2-</sup>, il se forme tout d'abord un précipité bleu clair d'hydroxyde de cuivre(II) qui se dissout dans un excès de solution de tartrate, en donnant une solution limpide dont la couleur bleu foncé est due à l'ion

Complexe [CuT<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> : c'est la liqueur de Fehling.

➤ **Test à la liqueur de Fehling.**

A quelques cm<sup>3</sup> de la liqueur de Fehling, ajoutons environ 1 cm<sup>3</sup> d'un aldéhyde, par exemple l'éthanal. Chauffons doucement à la flamme ; le mélange passe par une teinte verdâtre, puis un **précipité rouge brique** se forme : c'est l'oxyde de cuivre(I) de formule Cu<sub>2</sub>O .

Les couples redox mis en jeu sont : RCOO<sup>-</sup>/RCHO et Cu<sup>2+</sup>/Cu<sub>2</sub>O et les demi-équations électroniques s'écrivent ainsi que le bilan :



**b) Test au nitrate d'argent ammoniacal ou réactif de Tollens**

Le test est positif lorsqu'il y a formation d'un **miroir d'argent** en présence d'un aldéhyde.

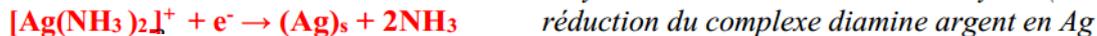
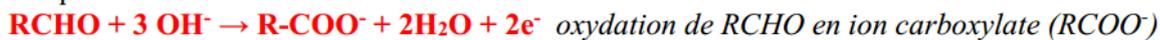
➤ **Préparation du réactif de Tollens :**

A une solution de nitrate d'argent, on ajoute une solution d'ammoniac, il se forme un précipité brun d'oxyde d'argent qui se dissout dans un excès d'ammoniac par suite de formation de l'ion diamine argent I de formule [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

➤ **Test au nitrate d'argent ammoniacal :**

Dans un tube à essai parfaitement propre, introduisons quelques cm<sup>3</sup> de réactif Tollens, puis environs 1 cm<sup>3</sup> d'un aldéhyde (RCHO). Agitons et plaçons le tube dans un bain-marie à 50°C environ ; le mélange noircit progressivement, et un dépôt brillant se forme sur les parois du tube à essais : c'est de l'argent métallique.

L'équation-bilan de la réaction est :





b- Ecrire l'équation de son ionisation dans l'eau.

5 . a- Donner la formule semi développée de E.

b- Ecrire l'équation de l'hydrolyse de E.

### Exercice 5 :

Un composé A donne un précipité avec la DNPH et décolore l'ion permanganate en milieu acide pour former un corps B.

1.1 -A quelle famille appartient le corps A.

1.2 Écrire l'équation de la décoloration de l'ion permanganate par A

1- 0,44g de A sont oxydés exactement par 80ml de l'ion permanganate de concentration 0,05mol/L. Déduire la formule semi développée de A et celle de B.

2- On fait réagir en présence de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré 6g de corps B avec 7,4g d'un corps C. On obtient un ester E dont la formule brute est  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ .

4.1 En déduire la fonction chimique et la formule brute de C.

Écrire l'équation de la réaction de B avec C. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

4.2 Donner tous les isomères de E en précisant leurs noms.

4.3 Sachant qu'à l'équilibre, il reste 0,033mole d'acide, calculer le nombre de mole d'ester formé ainsi que le pourcentage d'estérification.

Quelle formule semi développée faut-il retenir pour E.