

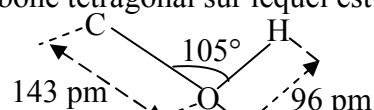
THEME 2 : LA CHIMIE ORGANIQUE

CHAPITRE 1 : LES ALCOOLS.

1-Définition et formule générale

Un alcool est un composé organique contenant un atome de carbone tétragonal sur lequel est fixé un groupe hydroxyle.

Le groupe fonctionnel alcool a la forme de la lettre V



Un groupe fonctionnel est un groupe d'atomes conférant une fonction particulière à une molécule.

Exercice d'application. Lesquels des composés suivants sont des alcools :

A-CH₃-OH B-C₆H₅OH C-CH₃-CHOH-CH₃ D-CH₂=C(OH)-CH₃ E-HCOOH

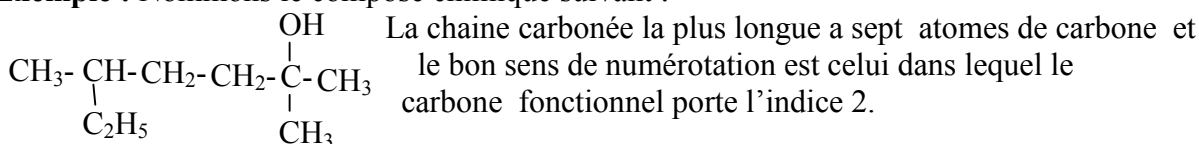
SOLUTION: Les composés A et C sont des alcools alors que les composés B, D et E ne sont pas des alcools car leurs carbones fonctionnel ne sont pas tétragonaux.

La formule générale des alcools aliphatiques (à chaîne carbonée saturée ne comportant pas de cycle.) est : C_nH_{2n+2}O.

2-Nomenclature des alcools

Le nom de l'alcool dérive de celui de l'alcane ayant le même nombre d'atomes de carbone(de la chaîne carbonée la plus longue), par remplacement du « e » final de l'alcane par « ol » précédé de l'indice du carbone fonctionnel qui est le plus petit possible. Les substituants sont classés par ordre alphabétique, précédés de leur indice de position.

Exemple : Nommons le composé chimique suivant :



On obtient le nom : 2,5-diméthylheptan-2-ol

Certains alcools portent des noms usuels tel que :

- C₆H₅-CH₂-OH : l'alcool benzylique.

- $\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array}$: glycérine ou glycérine ou propane-1,2,3-triol

3-propriétés physiques des alcools

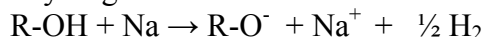
Les alcools ont des températures de fusion et d'ébullition plus élevées que celles des alcanes de même nombre d'atomes de carbone ou de masse molaire voisine à cause de la présence des liaisons hydrogènes qui existent entre les molécules d'alcools et qui sont inexistantes entre molécules d'alcanes.

La solubilité des alcools diminue avec l'allongement de la chaîne carbonée et augmente avec le nombre de groupes hydroxyles présents sur la molécule.

3-Propriétés chimiques des alcools.

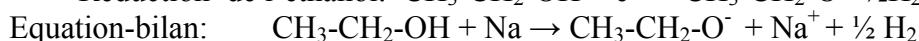
3-1-La réaction avec le sodium.

NB. Pour réaliser cette réaction, il faut s'assurer que le tube est bien sec pour éviter la réaction parasite du sodium avec l'eau. C'est une réaction d'oxydoréduction vive qui produit le dihydrogène et l'alcoolate de sodium (base forte) suivant l'équation-bilan :



Elle met en évidence la mobilité de l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle.

Exemple de la réaction du sodium avec l'éthanol :



On obtient ainsi l'éthanolate de sodium et le dihydrogène

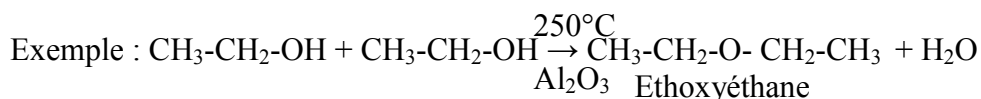
3-2-La déshydratation

Selon les conditions expérimentales, elle peut être intra ou inter moléculaire.

-La déshydratation intramoléculaire d'une molécule d'alcool conduit à la formation d'un alcène et d'une molécule d'eau. Elle est plus facile avec les alcools secondaires et tertiaires.



-La déshydratation intermoléculaire d'une molécule d'alcool conduit à la formation d'un éther-oxyde et d'une molécule d'eau. Elle est plus facile avec les alcools primaires.

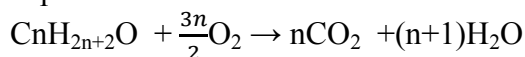


NB : Les alcools et les éthers-oxydes sont des isomères de fonction. Les alcools présentent l'isomérisie de position. Exemple : Le butan-1-ol et le butan-2-ol sont des isomères de position.

3-3-Oxydation

3-3-1-L'oxydation totale ou combustion dans l'air.

Elle conduit à la destruction de la chaîne carbonée et produit le dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau. Cette réaction est exothermique.



3-3-2-L'oxydation ménagée

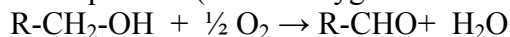
C'est celle qui s'effectue sans destruction de la chaîne carbonée.

Elle permet de différencier les trois classes d'alcool et conduit à des produits dont la nature dépend de la classe de l'alcool.

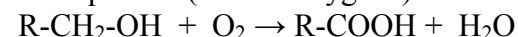
*En présence d'air et du cuivre incandescent

Les alcools primaires donnent des aldéhydes et ensuite des acides carboxyliques suivant les équations-bilans suivantes et en fonction des conditions expérimentales:

-Lorsque l'air (ou le dioxygène est en défaut) l'alcool primaire conduit à l'aldéhyde

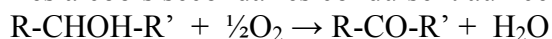


-Lorsque l'air (ou le dioxygène) est en excès, l'alcool primaire conduit à l'acide carboxylique



NB: Cette réaction est exothermique. La chaleur dégagée entretient l'incandescence du fil de cuivre dans l'expérience de la lampe sans flamme.

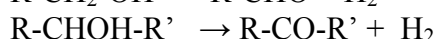
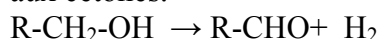
Les alcools secondaires conduisent aux cétones suivant l'équation-bilan :



Les alcools tertiaires ne subissent pas d'oxydation ménagée.

*En absence d'air et en présence du cuivre incandescent ou déshydrogénation catalytique

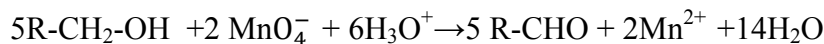
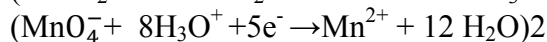
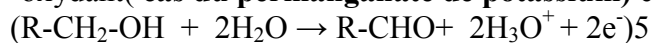
-Les alcools primaires conduisent aux aldéhydes alors que les alcools secondaires conduisent aux cétones.



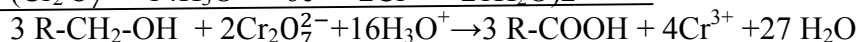
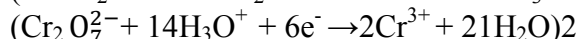
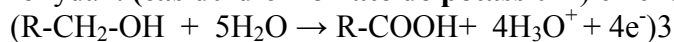
***En solution aqueuse et en présence des oxydants forts tels le permanganate de potassium ou le dichromate de potassium**

Les alcools primaires conduisent aux aldéhydes lorsque l'oxydant est en défaut (oxydation très managée) et aux acides carboxyliques lorsqu'il est en excès suivant les équations-bilans :

-oxydant(**cas du permanganate de potassium**) en défaut :



-oxydant (**cas du dichromate de potassium**) en excès:



Remarques: On ne distingue pas les solutions d'alcools suivant leur classe en observant leur formule ou en donnant le nombre d'atomes d'hydrogène lié à leur carbone fonctionnel. On le fait en réalisant l'oxydation ménagée des alcools et ensuite en réalisant des tests sur les composés obtenus. Ces tests sont les suivants :

Tests Composés organiques	Réactif de Schiff	2,4-dinitrophénylhydrazine ou 2,4-D.N.P.H.	Papier p ^H humide
Aldéhyde	Coloration rose(+)	Précipité jaune(+)	Ne rougit pas(-)
Cétone	Incolore(-)	Précipité jaune(+)	Ne rougit pas(-)
Acide carboxylique	incolore(-)	Coloration jaune(-)	rougit(+)

(-) : test négatif

(+) : test positif

N.B :Les aldéhydes sont nommés à partir du nom de l'alcool primaire par remplacement de « -l-ol » par « al ». Les cétones sont nommées à partir du nom de l'alcool secondaire par remplacement de « ol » par « one ». Les acides carboxyliques sont nommés à partir du nom de l'alcool primaire par remplacement de « -l-ol » par « oïque » et le nom précédé de « acide ».

EXERCICE D'APPLICATION.

Dans un laboratoire, on dispose de trois flacons contenant trois alcools : l'alcool benzylique, le propan-2-ol et le méthylpropan-2-ol dont on a perdu les étiquettes.

Une prise d'essai du premier flacon ne réagit pas une solution acidifiée de permanganate de potassium.

Une prise d'essai du deuxième flacon réagit avec une solution acidifiée de permanganate de potassium en excès pour un donner un composé organique qui rougit le papier p^H humide.

Une prise d'essai du troisième flacon subit une déshydrogénation catalytique en présence de cuivre incandescent pour donner un composé organique qui donne un précipité jaune avec la 2,4-D.N.P.H. et est sans action sur le réactif de Schiff.

Identifier les différents alcools contenus dans chaque flacon puis écrire les équations-bilans des réactions qui ont eu lieu tout en donnant la nature et le nom des composés organiques formés.

SOLUTION

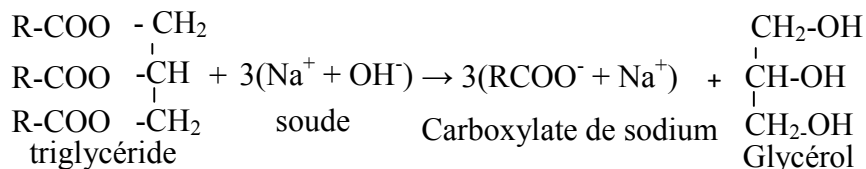
La réaction de saponification est :

-totale -lente -légèrement exothermique

Les corps gras ou triglycérides sont des triesters d'acide gras et du glycérol.

L'action d'une base forte sur un triglycéride permet de fabriquer du savon industriellement.

L'équation-bilan de la réaction s'écrit :



Les étapes de la synthèse du savon au laboratoire sont:

-Le chauffage à reflux (chauffage à ébullition d'un mélange réactionnel avec condensation des vapeurs émises à l'aide d'un réfrigérant ascendant) qui a un double rôle : accélérer la réaction puis condenser les vapeurs de composés volatiles et éviter leur perte.

-Le relargage qui est une opération qui consiste à verser le mélange réactionnel dans un récipient contenant une solution saturée de chlorure de sodium dans le but de précipiter le savon formé.

-La filtration qui peut être simple ou sur Büchner.

N.B : Une eau dure est une eau riche en ions calcium et/ ou magnésium. Le savon de ménage mousse difficilement lorsqu'il est utilisé dans une eau dure.

4-La synthèse et l'utilisation des alcools.

Les alcools sont préparés au laboratoire par hydratation des alcènes et par fermentation des sucres fermentescibles en absence de dioxygène selon les équations-bilans :



Les alcools sont utilisés comme solvants industriels et pharmaceutiques, ils sont également utilisés comme biocarburants. Les polyols sont utilisés comme antigels dans la fabrication des explosifs

5-Le degré alcoolique d'une boisson.

C'est le volume d'alcool pur exprimé en millilitre contenu dans 100ml de la boisson considéré.

Soit d° : le degré alcoolique de la boisson, C : la concentration molaire de l'éthanol dans la boisson, M : la masse molaire de l'éthanol, d : la densité de l'éthanol et ρ_e : la masse volumique de l'eau.

$C = \frac{n}{v}$ or $n = \frac{m}{M}$ et $m = \rho V$ avec ρ = masse volumique de l'éthanol. v = volume de

boisson = 100ml et V = volume d'éthanol pur contenu dans 100 ml de boisson

$C = \frac{m}{vM} = \frac{\rho V}{vM}$ or $\rho = d\rho_e$ donc $C = \frac{Vd\rho_e}{vM}$ sachant que $v = 100 \text{ ml}$

On a : $C = \frac{Vd\rho_e}{100M}$ d'où $d^\circ = V = \frac{100CM}{d\rho_e}$ avec ρ_e en g/l C en mol/l et M en g/mol

EXERCICES DU CHAPITRE 1

EXERCICE 1

- 1-Définir : groupe fonctionnel, alcoolémie, oxydation ménagée, liaison hydrogène
- 2-Expliquer pourquoi les températures d'ébullition des alcools sont plus élevées que celles des alcanes de masse molaire voisine.
- 3- nommer les composés suivants
3-1- $\text{CH}_3\text{-C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$
3-2- $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CCH}_2\text{CHOHCH}_3$ 3-3- $\text{CH}_3\text{CH=CH-CHOH-C}(\text{CH}_3)_2\text{H}$
- 4-Ecrire la formule semi développée du composé chimique suivant :
4-éthyl-2-méthylcyclohexan-1-ol
- 5-Comment varie la solubilité des alcools lorsque la chaîne carbonée augmente ?
- 6-Comment varie la solubilité des polyols lorsque le nombre de groupe hydroxyle augmente ?
- 7- Dire ce que met en évidence l'action du sodium sur les alcools.
- 8-Au cours de l'expérience de la lampe sans flamme réalisée avec l'éthanol, qu'est-ce qui entretient l'incandescence du fil de cuivre ?

9-Q.C.M

- 9-1-Choisir la propriété de l'éthanol qui le rend utile dans la fabrication des parfums :
a)il est volatile et a une odeur agréable
b)c'est un bon solvant organique et il tue les bactéries
c) c'est un bon solvant organique, miscible à l'eau et volatile.
d) Il a une température de fusion faible et n'est pas miscible à l'eau.
- 9-2-Le volume d'hydrogène formé lorsqu'on fait réagir 1,15 g de sodium avec un excès d'éthanol, dans les conditions où le volume molaire vaut 24 dm^3 est :
a) $1,2 \text{ dm}^3$ b) 204 dm^3 c) $0,12 \text{ dm}^3$ e) $1,2 \text{ dm}^3$ f) $0,6 \text{ dm}^3$ (M Na=23g/mol)
- 9-3-Lequel des composés suivants permet d'entretenir l'incandescence du fil de cuivre dans une expérience de la lampe sans flamme : a) méthylpropan-2-ol b)acide éthanoïque
c)propanone e) propan-1-ol
- 10-Une bouteille de vin rouge de 65ml contient 12 ml d'éthanol pur. Déterminer le degré alcoolique de ce vin.
- 11-Une solution alcoolique contient de l'éthanol à **90°**. Déterminer le volume de la solution alcoolique sachant qu'elle contient **25ml** d'éthanol pur.
- 12-Deux alcools isomères de position A et B comportent chacun quatre atomes de carbone. On se propose de les identifier en soumettant A à une réaction d'oxydation ménagée par le permanganate de potassium en milieu acide. Dans ces conditions, l'alcool A conduit à un mélange de deux dérivés C et D, tandis que l'alcool B par déshydrogénation catalytique en absence d'air conduit à un produit unique E. C rosit le réactif de Schiff alors que E réagit avec la 2,4-D.N.P.H. pour donner un précipité jaune et sans action sur le réactif de Schiff .
- 12-1-Donner la formule semi-développée, le nom et la classe de chacun des alcools A et B
- 12-2- Donner la formule semi-développée, le nom et la nature des composés C,D et E.
- 12-3-Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation de B en E.
- 13-Une femme qui vit à Kribi et qui à l'habitude de laver ses habits à l'eau de l'océan atlantique dit à sa sœur que le savon vendu à Kribi est toujours de mauvaise qualité contrairement au même savon vendu au village qui est de bonne qualité, car dit-elle, à Kribi le savon mousse difficilement et s'use vite contrairement au village à Mbankomo(dans le continent) où il mousse bien et ne s'use pas vite. Expliquer à cette dame la différence.

EXERCICE 2: SYNTHÈSE DU SAVON.

- A)-Les savons peuvent être obtenus par saponification des corps gras.

- 1-Définir : réaction de saponification, corps gras.
- 2-Donner les caractéristiques de la réaction de saponification.
- 3-La myristine est le triester de l'acide myristique de formule $C_{13}H_{27}COOH$ et du glycérol. Ecrire l'équation bilan de la formation de la myristine.

B)-ETUDE D'UN PROTOCOL EXPERIMENTAL : mode opératoire.

Etape 1 : Dans un ballon équipé d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant ascendant, on introduit 10g de myristine, 100ml d'éthanol et 10ml d'une solution de soude de concentration 10mol/l. On chauffe pendant 20 minutes.

Etape 2 : On laisse refroidir, puis on ajoute le contenu du ballon dans 250 ml d'une solution saturée en NaCl.

Etape 3 : On filtre la solution sur un filtre Büchner relié à une trompe à vide. On rince le solide avec un minimum d'eau froide.

- 1-Citer deux précautions à prendre pour manipuler la solution de soude.
- 2-Nommer la réaction qui a lieu dans le ballon à l'étape 1 et donner ses caractéristiques.
- 3-Ecrire l'équation-bilan de cette réaction et nommer le savon obtenu.
- 4-Calculer la masse de savon obtenue si le rendement de la réaction est de 90%.
- 5-Donner le nom de l'étape 2 et son rôle.
- 6-Donner le rôle de l'éthanol dans cette expérience.
- 7-Faire le schéma annoté du dispositif expérimental de la filtration sur Büchner.
- 8-Expliquer pourquoi ce savon n'a pas été préparé dans une marmite en aluminium ou en fer.
- 9- Calculer l'indice de saponification de ce corps gras. L'indice de saponification est la masse d'hydroxyde de potassium, en milligrammes, nécessaire pour saponifier 1 g de corps gras.

On donne les masses molaires en g/mol : myristine : 722, savon : 218

C) ETUDE DES PROPRIETES DU SAVON.

1-On prélève une petite quantité de ce savon qu'on introduit dans un tube à essai contenant de l'eau distillée et on agite. Qu'observe-t-on ?

2-Sur une étiquette de ce savon vendu en commerce, on lit qu'il faut utiliser davantage de savon lorsque l'eau est dure. Cette question a pour but de justifier cette indication.

2-1-Définir : eau dure.

2-2-Pour effectuer une lessive, on utilise 25 L d'eau de dureté 20° hydrotimétrique français (dureté due uniquement aux ions Ca^{2+}) et 100g de savon. Indiquer le phénomène que l'on va observer lorsque l'on met le savon en solution dans cette eau.

2-3-Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui traduit le phénomène observé.

2-4-Calculer la masse de savon qui rester disponible pour effectuer la lessive prévue.

NB : un degré hydrotimétrique français correspond à la présence de 0,1 mol d'ions Ca^{2+} ou Mg^{2+} dans 1 m³ d'eau.

EXERCICE 3:

Le degré alcoolique d'un vin est le volume d'alcool mesuré à une température de 20°C contenu dans 100 ml de vin.

Pour déterminer le degré alcoolique d'un vin, il faut d'abord isoler l'alcool des autres composés du vin(acides, matières minérales, sucres, esters,...) en réalisant une distillation . Cette méthode de séparation ne permet pas d'obtenir de l'éthanol pur mais un mélange eau-éthanol dont les proportions sont constantes. Il est donc nécessaire d'ajouter de l'eau au vin pour être sûr de recueillir tout l'éthanol contenu dans celui-ci.

La solution aqueuse d'éthanol est ensuite ajustée à 100 ml avec de l'eau distillée pour simplifier les calculs. Puis l'alcool est oxydé quantitativement en acide acétique (éthanoïque) par un excès de dichromate de potassium. L'oxydant excédentaire est ensuite dosé par une solution de sel Mohr. Ce dosage est appelé dosage indirect ou en retour.

A-Extraction de l'éthanol. Pour ce dosage, on prélève 10 ml de vin auxquels on ajoute environ 50ml d'eau

. On distille ce mélange et on recueille un volume 42 ml de distillat (noté S_1) dans un erlenmeyer bouché. On considère qu'il contient tout l'éthanol du vin

B-Préparation de la solution à titrer. On complète S_1 à 100 mL avec de l'eau distillée. On obtient ainsi une solution notée S_2 . S_2 contient donc l'éthanol présent dans les 10 ml de vin prélevé, dilué 10 fois.

C-Réaction entre l'éthanol et le dichromate de potassium.

Dans un erlenmeyer, on mélange $V_0=10$ mL de solution S_2 , $V_1=20$ mL d'une solution de dichromate de potassium($2K^+ + Cr_2O_7^{2-}$) de concentration $C_1=1 \times 10^{-1}$ mol/L et environ 10 ml d'acide sulfurique concentré. On bouche l'erlenmeyer et on laisse réagir pendant environ 30 minutes. On obtient alors une solution verdâtre appelée S_3 .

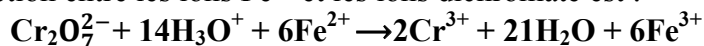
1-Ecrire l'équation de la réaction entre l'éthanol et l'ion dichromate en milieu acide.

2-Justifier la couleur de la solution S_3 .

3-Pourquoi doit-on boucher l'erlenmeyer ? Quelle autre méthode pouvait-on utiliser pour obtenir le même résultat ?

4-Montrer que la relation entre la quantité n_0 d'éthanol oxydé et la quantité $n(Cr_2O_7^{2-})_{\text{restant}}$ d'ions dichromate restant après cette oxydation est : $n(Cr_2O_7^{2-})_{\text{restant}} = C_1 V_1 - \frac{2}{3} n_0$.

D-Dosage de l'excès du dichromate de potassium. On dose les ions dichromate en excès avec une solution de sel de Mohr de concentration $C_2=5 \times 10^{-1}$ mol/L. Le volume de la solution de sel de Mohr nécessaire pour atteindre l'équivalence est $V_2=7,6$ mL. L'équation de la réaction entre les ions Fe^{2+} et les ions dichromate est :



5-Montrer que : $n_0 = \frac{3}{2} C_1 V_1 - \frac{1}{4} C_2 V_2$ et faire l'application numérique.

6-Déterminer la quantité de matière d'éthanol contenue dans 100mL de vin.

7-Déterminer le degré alcoolique de ce vin.

Données : masse volumique de l'éthanol : 0,78g/mL. Masse molaire de l'éthanol : 46g/mol

EXERCICE 4

1-Un alcool aliphatique contient en masse 21,6 % d'oxygène.

1-1-Déterminer la masse molaire de cet alcool.

1-2-Déterminer la formule brute de cet alcool.

2-1-Déterminer la formule semi-développée, le nom et la classe de tous les alcools correspondant à cette formule brute.

2-2-L'isomère B_1 de cet alcool est unique produit d'hydratation de l'alcène A_1 . Sa déshydrogénation catalytique conduit à un composé C_1 qui donne un précipité jaune avec la 2,4-D.N.P.H. et qui ne rosit pas le réactif de Schiff.

2-2-1-1-Identifier l'alcool B_1 , puis écrire sa formule semi-développée et le nom de l'alcène A_1 .

2-2-1-2-Donner sa formule semi-développée et le nom du composé C_1 .

2-2-2-Des quatre alcools, lequel ne subit pas d'oxydation ménagée ?

2-2-1-L'isomère B_3 de cet alcool conduit par oxydation ménagée en présence d'air et du cuivre incandescent à un composé C_2 qui rougit le papier p^H humide

2-2-1-1-Identifier l'alcool B_3 à chaîne carbonée ramifiée.

2-2-1-2-Donner la formule semi-développée, le nom et la nature du composé C_2 .

2-2-1-3-Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation de l'alcool B_3 en C_2 .

3-Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation de l'éthanol par une solution aqueuse acidifiée de dichromate de potassium, puis donner le nom et la nature du produit de la réaction lorsque :

3-1-L'oxydant est en défaut.

3-2-L'oxydant est en excès.

EXERCICE 5 : LES ALCOOLS

1-La combustion complète d'un hydrocarbure gazeux de densité par rapport à l'air **1,93** consomme **120 ml** de dioxygène et produit **80ml** de dioxyde de carbone.

1-1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction de combustion de cet hydrocarbure.

1-2-Déterminer la formule brute de cet hydrocarbure et en déduire sa nature.

2-On considère un alcène de formule brute C_4H_8 .

2-1-L'hydratation de l'isomère **A₁** de cet alcène conduit à deux composés **B₁** et **B₂**, dont **B₂** est nettement prépondérant. **B₁** en présence du cuivre incandescent et de l'air est oxydé en un composé **D** qui rougit le papier p^H humide alors que **B₂** ne subit pas d'oxydation ménagée.

2-1-1-Donner la formule semi développée et le nom de l'alcène **A₁**.

2-1-2-Justifier pourquoi le composé **B₂** est nettement prépondérant.

2-1-3-Déterminer le nom, la formule semi développée et la nature de chacun des composés suivants : **B₁**, **B₂** et **D**.

2-1-4-Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation du composé **B₁** en composé **D**.

2-2-L'isomère de chaîne **A₂** de l'alcène précédent hydraté, conduit à deux composés **B₃** et **B₄**. **B₃** est majoritaire. L'oxydation de **B₄** en présence du cuivre incandescent et de l'air en défaut conduit à un composé **C₁** qui rosit le réactif de Schiff. L'oxydation de **B₃** en présence du cuivre incandescent et en absence d'air conduit à un composé **C₂** qui donne un précipité jaune avec la 2,4-D.N.P.H. mais reste sans action sur le réactif de Schiff.

2-2-1-Donner la formule semi développée et le nom de l'alcène **A₂**.

2-2-2-Déterminer le nom, la formule semi développée et la nature de chacun des composés **B₃**, **B₄**, **C₁** et **C₂**.

2-2-3-Ecrire les équations-bilans de passage de **B₃** à **C₂** et de passage de **B₄** à **C₁**.

EXERCICE 6: TYPE EXPERIMENTAL

Par distillation de 10 ml de solution de vin et 200ml de solution aqueuse diluée de soude, on a recueilli 100cm^3 d'un distillat qui contient tout l'éthanol de l'échantillon de vin étudié.

Dans un erlenmeyer, on mélange 20cm^3 d'une solution à $0,2\text{ mol/l}$ de dichromate de potassium, 10cm^3 d'acide sulfurique concentré et 10cm^3 du distillat précédent. Après une demi-heure, la réaction d'oxydation totale de l'éthanol en acide éthanoïque par les ions dichromate, qui sont ici en excès, est terminée. Le mélange est alors dilué dans 100cm^3 d'eau distillée et les ions dichromate restant sont dosés, à l'aide d'une solution à 1 mol/l de sulfate de fer (II), en présence d'un indicateur coloré de fin de réaction. Le virage est observé pour $15,8\text{cm}^3$ de solution de fer (II). Sachant que les deux réactions mettent en jeu les couples $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

1-Ecrire les équations-bilans des réactions qui ont lieu.

2-Déterminer la quantité n_2 d'ions dichromate dosés par les ions Fe^{2+} .

3-Calculer la quantité n_0 d'ions dichromate introduits initialement.

4-Déterminer la quantité n d'éthanol présente dans l'échantillon de distillat utilisé.

5-Calculer la concentration d'éthanol dans le vin étudié.

6-Calculer le degré alcoolique du vin.

N.B. Le degré alcoolique d'une boisson alcoolisée est le volume d'éthanol pur présent dans 100cm^3 de la boisson considérée. Masse volumique de l'éthanol : 790 Kg/m^3 , masse molaire éthanol : 46g/mol

CORRECTION DES EXERCICES

EXERCICE 1 :

1-Définitions :

Groupe fonctionnel : groupe d'atomes conférant une propriété particulière à une molécule.

Alcoolémie : c'est la masse en gramme d'alcool contenue dans un litre de sang.

Oxydation ménagée : C'est l'oxydation qui se fait avec conservation de la chaîne carbonée.

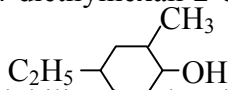
Liaison hydrogène : Interaction de type dipôle-dipôle existant entre atomes d'hydrogène et atomes d'oxygène de deux molécules différentes

2-Les températures d'ébullition des alcools sont plus élevées que celle des alcanes de masse molaire voisine à cause de la présence des liaisons hydrogènes qui existent entre molécules d'alcools et qui sont inexistantes entre molécules d'alcanes.

3-Nomenclature :3-1) 4-éthyl-4-méthylhexan-2-ol

3-2) 4,4-diéthylhexan-2-ol 3-3) 2-méthylhex-4-én-3-ol

4-



5-La solubilité des alcools diminue lorsque la chaîne carbonée de l'alcool augmente.

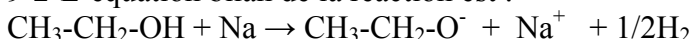
6-La solubilité des polyols augmente avec le nombre de groupe hydroxyle.

7- L'action du sodium sur les alcools met en évidence la mobilité de l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle.

8- Au cours de l'expérience de la lampe sans flamme réalisée avec l'éthanol, l'incandescence du fil de cuivre est entretenue par l'énergie dégagée au cours de la réaction.

9-1- c) c'est un bon solvant organique, miscible à l'eau et volatile.

9-2-L'équation bilan de la réaction est :



$$n_1 = 2n_2 \text{ donc } \frac{m_1}{M_1} = \frac{2V_2}{VM} \text{ d'où } V_2 = \frac{m_1 \cdot VM}{2M_1} \text{ AN: } V_2 = \frac{1,1 \times 24}{2 \times 23} = 0,6 \text{ dm}^3$$

9-3-e) propan-1-ol car oxydable puisqu'il est un alcool primaire

10- Déterminons le degré alcoolique de ce vin

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dans 65 ml de vin il y a 8 ml d'éthanol} \\ \text{Dans 100 ml de ce vin, il y a } d^\circ \end{array} \right. \leftrightarrow d^\circ = \frac{100 \times 12}{65} = 12,3$$

11- Déterminons le volume de la solution alcoolique :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dans 100ml de solution alcoolique il y a 90 ml d'éthanol} \\ \text{Dans un volume V de ce vin, il y a 25 ml d'éthanol} \end{array} \right. \leftrightarrow V = \frac{25 \times 100}{90} = 27,78 \text{ mL}$$

12-1-L'alcool A est un alcool primaire car conduit à un aldéhyde (composé C qui rosit le réactif de Schiff). L'alcool B est un alcool secondaire puisqu'il conduit par oxydation au composé E qui est une cétone (n'a pas d'action sur le réactif de schiff mais donne un précipité jaune avec la 2,4-D.N.P.H.). B est le butan-2-ol donc A qui est son isomère de position est le butan-1-ol.

Formule, nom et classe de :

-Alcool A : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, butan-1-ol, alcool primaire

-Alcool B : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$, butan-2-ol, alcool secondaire

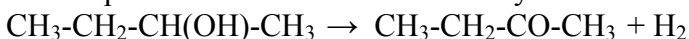
12-2- la formule semi-développée, le nom et la nature du

- composé C : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$, butanal, aldéhyde

- composé D : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, Acide butanoïque, acide carboxylique.

- composé E : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$, butanone, cétone.

12-3- L'équation-bilan de la réaction d'oxydation de B en E.



13-La différence se trouve au niveau de la qualité de l'eau (le comportement du savon dépend de la qualité de l'eau) et non de la qualité du savon. L'eau du village est douce contrairement à l'eau de l'océan qui est dure et la conséquence de sa dureté explique le fait que le savon mousse difficilement et nécessite une grande quantité (s'use donc plus vite).

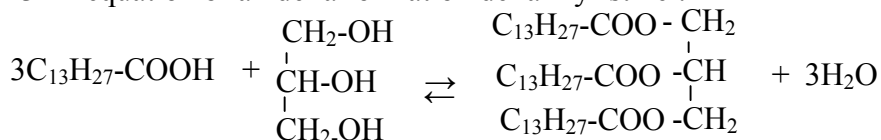
EXERCICE 2:

A) 1-Définitions : Réaction de saponification : action d'une base forte sur un ester conduisant à la formation d'un carboxylate de sodium ou de potassium

Corps gras : Triester d'acide gras et du glycérol

2-Les caractéristiques de la réaction de saponification sont : -totale, lente et légèrement exothermique.

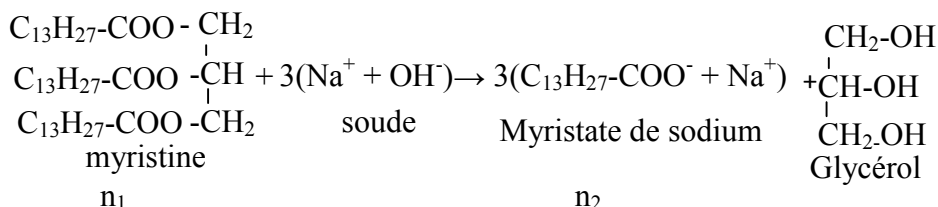
3- L'équation bilan de la formation de la myristine :



B)1-Deux précautions à prendre pour manipuler la solution de soude : Porter des gants et les lunettes de protection pour éviter tout contact entre la solution de soude avec la peau ou les yeux.

2-La réaction qui a lieu à l'étape 1 est la saponification

3-Equation-bilan de la réaction et nom du savon obtenu :



Le nom du savon est : myristate de sodium.

3- Calcul de la masse du savon obtenu : Recherche du réactif limitant

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{1,0}{722} = 1,39 \times 10^{-2} \text{ mol} \quad \text{et} \quad \frac{n_{\text{soude}}}{3} = \frac{C.V}{3} = \frac{5 \times 0,01}{3} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Puisque $n_1 < \frac{n_{\text{soude}}}{3}$ donc la myristine est le réactif limitant

$$n_1 = \frac{n_2}{3} \leftrightarrow \frac{n_1 M_1}{M_1} = \frac{n_2 M_2}{3 M_2} \leftrightarrow m_2 = \frac{3 n_1 M_2}{M_1} \text{ A.N. } m_2 = \frac{3 \times 0,9 \times 1 \times 218}{722}$$

d'où $m_2 = 8,15 \text{ g}$.

5-Le nom de l'étape 5 est le relargage

dont le but est

de précipiter le savon formé.

6-L'éthanol favorise la

Miscibilité entre la solution

aqueuse d'hydroxyde

de sodium

et la myristine.

7- Le schéma annoté

du dispositif expérimental de

la filtration sur Büchner.

8-Le savon n'a pas été préparé dans une marmite en fer ou en aluminium car la soude devait attaquer ces métaux par oxydation.

9-Calcul de l'indice de saponification de la myristine ($m=1\text{g}=1000\text{mg}$)

$$n_{\text{myristine}} = \frac{n_{\text{KOH}}}{3} \leftrightarrow \frac{m}{M} = \frac{m'}{3M'} \leftrightarrow m' = \frac{3M'.m}{M} \leftrightarrow \text{A.N. : } m' = \frac{3 \times 56,1 \times 1000}{722}$$

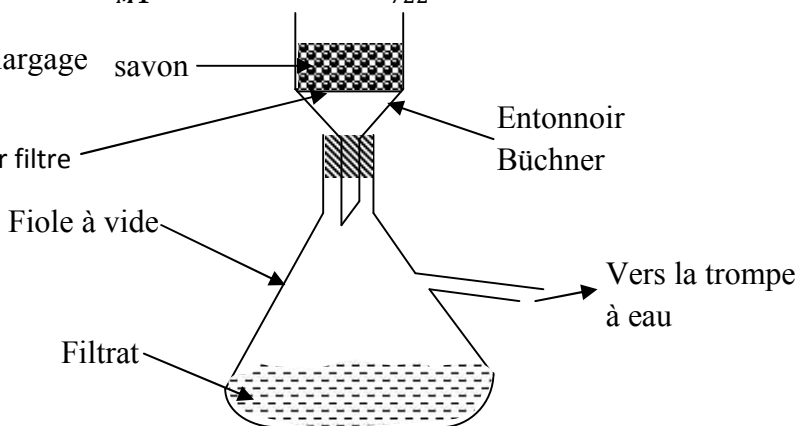
$m' = 233,1\text{mg}$. L'indice de saponification de la myristine est 233,1.

C)1-On observe la formation de l'écume ou alors le savon mousse.

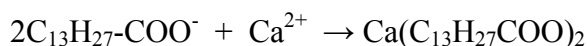
2-1-Une eau dure est une eau riche en ions calcium et/ou magnésium.

2-2-Lé phénomène observé est la précipitation du savon.

2-3- l'équation-bilan de la réaction est :



Le SOLEIL



2-4-Calcul de la quantité de matière d'ions calcium contenue dans 25 L d'eau.

20° hydrotimétrique français correspond à 2 mol d'ions Ca^{2+} dans 1 m³ (1000L) d'eau, donc dans 25L il y a : $\frac{2 \times 25}{1000} = 0,05$ mol d'ions calcium.

Expression de la masse de savon ms indisponible ou perdue ou précipitée :

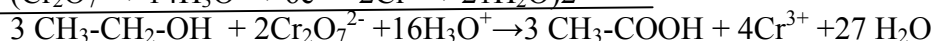
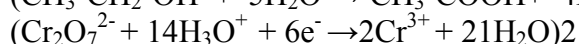
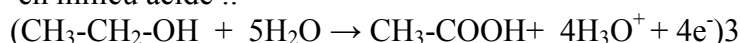
$$\frac{ns}{2} = n\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \frac{ms}{2Ms} = n\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow ms = 2Ms \cdot n\text{Ca}^{2+}$$

Soient $m_i = 100\text{g}$, la masse initiale de savon, m_f : la masse de savon disponible : $m_f = m_i - ms$ soit $m_f = m_i - 2Ms \cdot n\text{Ca}^{2+}$

$$\text{AN : } m_f = 100 - 2 \times 218 \times 0,05 \quad m_f = 78,2\text{g}$$

EXERCICE 3:

1- L'équation de la réaction entre l'éthanol et l'ion dichromate en milieu acide :



2- La couleur de la solution S₃ est due à la présence des ions Cr^{3+} hydratés.

3-On bouche l'ermeneyer pour éviter les pertes de l'éthanol qui est volatile.

-Pour éviter la perte d'éthanol, on pouvait refroidir le distillat en plongeant l'ermeneyer dans un cristalliseur rempli de glace.

4- Montrons que : $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{restant}} = C_1V_1 - \frac{2}{3}n_o$.

Soit n_1 la quantité de matière d'ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ contenue dans la solution de dichromate de potassium et n la quantité de matière d'ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ayant réagi avec l'éthanol,

$$n_1 = n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{restant}} + n, \text{ or selon la stœchiométrie de la réaction, } \frac{no}{3} = \frac{n}{2} \leftrightarrow n = \frac{2no}{3} \text{ et}$$

$$n_1 = C_1V_1 \leftrightarrow n_1 = n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{restant}} + \frac{2no}{3} \leftrightarrow n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{restant}} = n_1 - \frac{2no}{3}$$

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{restant}} = C_1V_1 - \frac{2no}{3}$$

5- Soient n_2 la quantité d'ions Fe^{2+} contenue dans la solution de sulfate de fer II, les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ restant sont ainsi réduits les ions fer II, donc

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{restant}} = \frac{n_2}{6} \text{ or } n_2 = C_2V_2 \leftrightarrow C_1V_1 - \frac{2no}{3} = \frac{n_2}{6}$$

$$n_o = \frac{3}{2}C_1V_1 - \frac{1}{4}C_2V_2 \text{ A.N: } n_o = \frac{3}{2} \times 20 \times 10^{-3} \times 10^{-1} - \frac{1}{4} \times 5 \times 10^{-1} \times 7,6 \times 10^{-3}$$

$$n_o = 2,05 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

6- La quantité d'éthanol contenue dans 10 mL de S₀ est n_o , donc celle contenue dans 100 mL de S₀ est $10n_o$. S₀ contient tout l'éthanol qu'il y a dans 10 mL de vin, donc 100 mL de vin contient $n = 100n_o$ soit

$$n = 100 \times 2,05 \times 10^{-3} = 0,205 \text{ mol.}$$

7- Déterminons le degré alcoolique de ce vin

$$n = \frac{m}{M} \leftrightarrow n = \frac{\rho \cdot V}{M} \leftrightarrow V = d^\circ = \frac{n \cdot M}{\rho} \text{ A.N: } V = d^\circ = \frac{0,205 \times 46}{0,78} = 12,09 \text{ mL}$$

Soit $d^\circ \approx 12^\circ$

EXERCICE 4:

1-1- Déterminons la masse molaire de cet alcool de formule brute : $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$

$$\text{O}\% = \frac{MO \times 100}{M} \leftrightarrow M = \frac{MO \times 100}{\text{O}\%} \text{ A.N : } M = \frac{1 \times 100}{21,6} \leftrightarrow M = 74,07 \text{ g/mol}$$

1-2- Déterminons la formule brute de cet alcool

$$M = 74,04 \leftrightarrow 14n + 18 = 74,07 \text{ soit } n = 4 \text{ d'où } \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$$

2-1-Donnons la formule semi-développée, le nom et la classe de tous les alcools correspondant à la formule brute $C_4H_{10}O$

- $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, butan-1-ol, alcool primaire
- $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$, butan-2-ol, alcool secondaire
- $(CH_3)_2COH-CH_3$, méthylpropan-2-ol, alcool tertiaire
- $(CH_3)_2CH-CH_2-OH$, méthylpropan-1-ol, alcool primaire

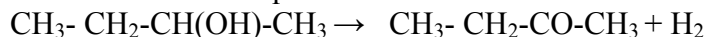
2-2-1-1- Identifions l'alcool B_1 , puis écrivons la formule et le nom de l'alcène A_1 . Le composé C_1 est une cétone donc l'alcool B_1 est alcool secondaire et ensuite étant produit unique, alors l'alcène A_1 est symétrique.

B_1 : butan-2-ol A_1 : $CH_3-CH=CH-CH_3$: but-2-ène

2-2-1-2-Donnons la formule semi-développée, le nom et la nature du composé C_1 :

$CH_3-CH_2-CO-CH_3$, Butanone, cétone.

2-2-1-3-Ecrivons l'équation-bilan de la réaction de déshydrogénation catalytique de B_1 .



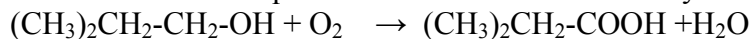
2-2-2-L'alcool qui ne subit pas d'oxydation ménagée est le méthylpropan-2-ol

2-2-1-1- Identifions l'alcool B_3 . B_3 est le méthylpropan-1-ol (c'est un alcool primaire car conduit par oxydation ménagée à un acide carboxylique C_2 qui rougit le papier p^H humide)

2-2-1-2-Donnons la formule semi-développée, le nom, et la nature du composé C_2 .

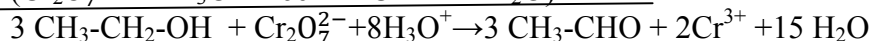
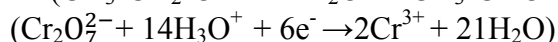
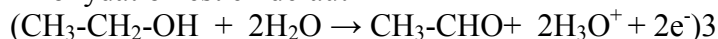
$(CH_3)_2CH_2-COOH$, acide méthylpropanoïque, acide carboxylique

2-2-1-3-Ecrivons l'équation-bilan de la réaction d'oxydation de l'alcool B_3 en C_2 .



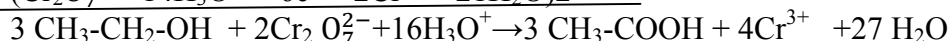
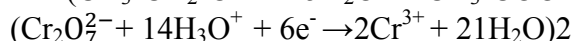
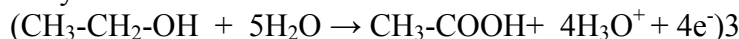
3-. Ecrivons l'équation-bilan de la réaction, puis donnons le nom et la nature du produit de la réaction lorsque :

3-1- l'oxydation est en défaut



Le produit de la réaction est l'éthanal, nature : aldéhyde

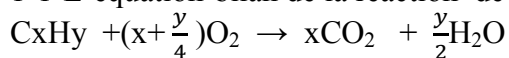
3-2-l'oxydant est en excès



Le produit de la réaction est l'acide éthanoïque, nature : acide carboxylique

EXERCICE 5 : LES ALCOOLS

1-1-L'équation-bilan de la réaction de combustion de cet hydrocarbure.



$$1-2- \frac{n_1}{x + \frac{y}{4}} = \frac{n_2}{x} \text{ et } M_{C_xH_y} = 29d \text{ car } d=1,93$$

$$12x + y = 55,97 \text{ et } \frac{V_1}{V_{m(x + \frac{y}{4})}} = \frac{V_2}{x V_m} \leftrightarrow \frac{1}{x + \frac{y}{4}} = \frac{8}{x} \leftrightarrow \frac{3}{x + \frac{y}{4}} = \frac{2}{x}$$

$$\begin{cases} 12x + y = 55,97 \\ 2x + 0,5y = 3x \end{cases} \leftrightarrow \begin{cases} 12x + y = 55,97 \\ y = 2x \end{cases} \leftrightarrow \begin{cases} x = 4 \\ y = 8 \end{cases} \text{ d'où } C_4H_8, \text{ nature : alcène}$$

2-1-1- La formule semi développée et le nom de l'alcène A_1

$CH_2=C(CH_3)_2$, méthylpropène

2-1-2- le composé B_2 est nettement prépondérant (majoritaire) car obéit à la règle de Markonikov

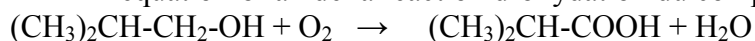
2-1-3- La formule semi développée le nom, et la nature de chacun des composés suivants :

-Composé B_1 : $(CH_3)_2CH-CH_2-OH$, méthylpropan-1-ol, alcool primaire

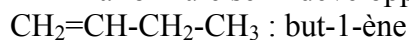
-Composé B_2 : $(CH_3)_2COH-CH_3$, méthylpropan-2-ol, alcool tertiaire

-Composé D : $(\text{CH}_3)_2\text{CH-COOH}$, acide méthylpropanoïque, acide carboxylique

2-1-4- L'équation-bilan de la réaction d'oxydation du composé **B₁** en composé **D**.



2-2-1- la formule semi développée et le nom de l'alcène **A₂**



2-2-2- La formule semi développée, le nom et la nature de chacun des composés ;

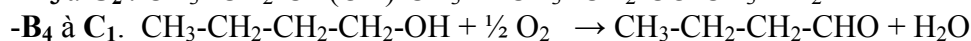
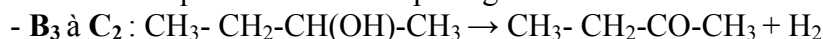
-**B₃** : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$, butan-2-ol, alcool secondaire

- **B₄** : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, butan-1-ol, alcool primaire

-**C₁** : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$, butanal, aldéhyde

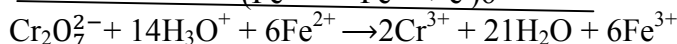
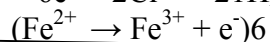
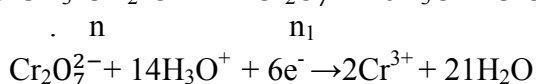
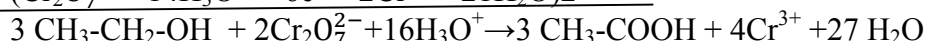
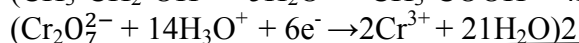
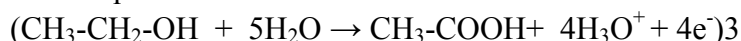
-**C₂** : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$, Butanone, cétone

2-2-3- les équations-bilans de passage de



EXERCICE 6 : TYPE EXPERIMENTAL

1-Les équations-bilans des réactions :



2- La quantité n_2 d'ions dichromate dosés par les ions Fe^{2+} .

$$n_2 = \frac{n_3}{6} \leftrightarrow n_2 = \frac{C_3 V_3}{6} \quad \text{A.N : } n_2 = \frac{1 \times 10^{-3} \times 3 \times 10^{-3}}{6} = 2,63 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

3- La quantité n_0 d'ions dichromate introduits initialement

$$n_0 = C_0 V_0 \quad \text{A.N : } n_0 = 0,2 \times 20 \times 10^{-3} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

4- La quantité n d'éthanol présente dans l'échantillon de distillat utilisé.

$$\frac{n}{3} = \frac{n_1}{2} \leftrightarrow n = \frac{3n_1}{2} \quad \text{Or } n_1 = n_0 - n_2 \leftrightarrow n = \frac{3(n_0 - n_2)}{2} \quad \text{A.N :}$$

$$n = \frac{3(4 \times 10^{-3} - 2,63 \times 10^{-3})}{2} \quad n = 2,05 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

5-La concentration d'éthanol dans le vin étudié.

$$C = \frac{10n}{V} \quad \text{car on a dosé 10 ml de distillat, son volume total était de 100ml contenant tout}$$

$$\text{l'éthanol de 10 ml de vin, voila pourquoi } n \text{ est multiplié par 10. A.N : } C = \frac{10 \times 2,05 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}}$$

$$C = 2,05 \text{ mol/L.}$$

6-Calculons le degré alcoolique du vin.

$C = \frac{n}{V}$ or $n = \frac{m}{M}$ et $m = \rho V$ avec ρ = masse volumique de l'éthanol. v = volume de vin = 100ml
et V = volume d'éthanol pur contenu dans 100 ml de vin

$$C = \frac{m}{vM} = \frac{\rho V}{vM} \quad \text{donc } C = \frac{V\rho}{vM} \quad \text{sachant que } v = 100 \text{ ml}$$

$$\text{On a : } C = \frac{V\rho}{100M} \quad \text{d'où } d^\circ = V = \frac{100CM}{\rho} \quad \text{avec } \rho \text{ en g/l } C \text{ en mol/l et } M \text{ en g/mol}$$

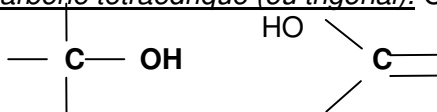
$$\text{AN : } d^\circ = V = \frac{100 \times 2,05 \times 46}{790} \quad V = 11,94 \text{ ml} \quad \text{Soit } d^\circ \approx 12^\circ.$$

LES ALCOOLS

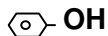
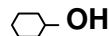
Résumé du cours

Définitions et nomenclature :

Un alcool comporte dans sa molécule un groupe *hydroxyle* **-OH** directement lié à un atome de carbone tétraédrique (ou trigonal). Cet atome de carbone est appelé atome de carbone fonctionnel.



Alcool

pas alcoolpas alcool

alcool

Un polyol ou polyalcool est un alcool dont la molécule comporte plusieurs groupes hydroxydes liés à des atomes de carbone *différents*.

La formule générale d'un alcool est R-OH (R est un radical contenant au moins un atome de carbone). Si l'alcool est saturé, on l'appelle alcanol et sa formule est $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ou $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$.

Le nom d'un alcool dérive de celui de l'hydrocarbure correspondant auquel le « e » final est remplacé par le suffixe « ol » précédé d'un tiret, de l'indice de position du carbone fonctionnel et d'un autre tiret. On favorise le sens de numérotation de la chaîne principale qui donne à *cet atome de carbone l'indice de position le plus bas*. Ainsi le nom de la chaîne principale est précédé de ceux des groupes alkyles par ordre alphabétique, chacun étant précédé de l'indice de position (entre tirets) de l'atome de carbone auquel il est lié. Pour les polyols le suffixe « ol » est précédé d'un tiret, des indices de position des atomes de carbone fonctionnels (par ordre croissant), d'un autre tiret puis du préfixe multiplicatif (di, tri, ...); le e final de l'hydrocarbure est alors conservé (s'il n'y a pas rencontre entre deux voyelles par exemple pour octa).

Exemples : $\text{CH}_3\text{---CH}(\text{CH}_3)\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{OH}$ 3-méthylbutan-1-ol

$\text{CH}_2\text{OH---CHOH---CH}_2\text{OH}$ propan-1,2,3-triol appelé glycérine ou glycérol

Remarque: lorsque la fonction alcool n'est pas prioritaire, le groupe -OH est nommé *hydroxy*.

Classe d'un alcool:

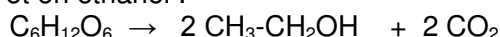
Un alcool est dit primaire (I), secondaire (II) ou tertiaire (III) lorsque l'atome de carbone fonctionnel est lié respectivement à un, deux ou trois atomes de carbone. Si cet atome n'est lié qu'à des atomes d'hydrogène, l'alcool est primaire. Exemples : $\text{CH}_3\text{---OH}$ (I) ; $\text{CH}_3\text{---CH OH---CH}_3$ (II)

$\text{CH}_3\text{---C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ (III)

Obtention des alcools:

Pour préparer un alcool deux méthodes sont prépondérantes:

- la fermentation alcoolique : les sucres fermentescibles des jus sucrés sont transformés en dioxyde de carbone et en éthanol :



- l'hydratation des alcènes qui obéit à la loi de Markovnikov pour donner préférentiellement un alcool de classe supérieure.

On appelle degré alcoolique d'une solution le volume V_1 d'alcool pur contenu dans le volume $V_2 = 100$ de solution; les deux volumes étant exprimés dans le même système d'unités.

Réactions des alcools :

- Oxydation brutale ou combustion complète : en présence d'un excès de dioxygène la molécule d'alcool est détruite et est transformée en dioxyde de carbone et en eau. La réaction est exothermique.
- Oxydation ménagée où le *squelette carboné de l'alcool est conservé*. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Classes d'alcool	<i>primaire</i>	<i>secondaire</i>	<i>tertiaire</i>
Oxydant en défaut	aldéhyde	Cétone	Rien
Oxydant en excès	Aldéhyde et acide carboxylique	Cétone	Rien

Exemples d'oxydants : dioxygène O_2 , les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (orangé) et les ions permanganate MnO_4^- (violet) en milieu acide. (Cr^{3+} est vert et Mn^{2+} est incolore)

Equilibration des équations d'oxydoréduction en solution acide : exemple des ions dichromates

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

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

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

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$$
 - on équilibre la charge électrique en ajoutant des électrons du côté de l'oxydant :

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$$
 - 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^+ ($\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$):

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}_3\text{O}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 21\text{H}_2\text{O}$$
- Les alcools réagissent sur le sodium selon l'équation-bilan :

$$\text{R-OH} + \text{Na} \rightarrow (\text{RO}^- + \text{Na}^+) + \frac{1}{2} \text{H}_2$$

Alcoolate de sodium
 - estérification: alcool + acide carboxylique $\rightleftharpoons$ ester + eau. *Réaction lente, limitée (car réversible) et athermique. Le rendement de cette réaction est très faible avec un alcool tertiaire.*
 - fabrication d'explosifs :

$$\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH} + 3\text{HNO}_3 \rightarrow \text{CH}_2(\text{O-NO}_2)\text{-CH(O-NO}_2)\text{-CH(O-NO}_2) + 3\text{H}_2\text{O}$$

(la trinitroglycérine)

La trinitroglycérine est un explosif.

Identification des aldéhydes et des cétones : les aldéhydes et les cétones précipitent en présence de la 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-D.N.P.H. ou D.N.P.H), grâce à la présence du groupe carbonyle – CO-. Le précipité obtenu (2,4-dinitrophénylhydrazone) est en général de couleur jaune.

Les tests suivants permettent d'identifier un aldéhyde :

- en présence de liqueur de Fehling on a un précipité rouge brique ;
- en présence du réactif de Schiff (ou fischine) on a une coloration rose violacée ;
- en présence du nitrate d'argent ammoniacal (ou réactif de Tollens) on a la formation d'un miroir d'argent ;
- l'oxydation ménagée donne l'acide carboxylique correspondant.

Tous ces tests sont négatifs avec une cétone.

Exercices

Exercice1: L'hydratation d'un alcène conduit à un produit oxygéné A, renfermant en masse 26,7% d'oxygène.

- Quelle est la fonction chimique de A ?
- Déterminer la formule brute de A et indiquer tous les isomères possibles pour A.
- Le produit A est oxydé, en milieu acide, par le dichromate de potassium. Le composé B obtenu réagit avec la 2,4-D.N.P.H mais est sans action sur le réactif Schiff. En déduire, en le justifiant, la formule semi-développée du composé B.
- Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation de A en B par le dichromate de potassium.
- Donner les formules semi-développées et les noms de A et de l'alcène de départ.

Exercice2: 1) Un alcène a pour masse molaire $56\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Déterminer sa formule brute.
 - Ecrire les formules semi-développées des isomères possibles de l'alcène et les nommer.
- a) L'hydratation de l'alcène conduit à deux alcools A et B. Ce renseignement vous permet-il d'éliminer un isomère ?
 b) Les deux alcools A et B subissent tous deux l'oxydation ménagée par le dichromate de potassium en milieu acide. Quel est le nom de l'alcène de départ ?
 - Le produit d'oxydation de A donne un précipité jaune avec la 2,4-DNPH et colore en rose le réactif de Schiff. Le produit d'oxydation de B donne également un précipité jaune avec la 2,4-DNPH, mais est sans action sur le réactif de Schiff.
 a) Ecrire les formules semi-développées de A et B, les nommer.

b) L'un d'entre eux présente un atome de carbone asymétrique, lequel ? Ecrire l'équation-bilan de sa réaction d'oxydation par le permanganate de potassium.

Exercice3: 1-Un composé organique A, a pour formule C_xH_yO . La combustion complète de 3,52 g de A donne de l'eau et 5L de dioxyde de carbone. La densité de vapeur de A est $d=3,04$. Dans les conditions de l'expérience le volume molaire gazeux est $V_m=25L.mol^{-1}$.

- Ecrire l'équation de la réaction de combustion complète de A.
- Déterminer la formule brute du composé.
- Sachant que la molécule de A est ramifiée et renferme un groupe hydroxyle, écrire toutes les formules semi-développées possibles de A et les nommer.

2- Afin de déterminer la formule développée exacte de A, on effectue son oxydation ménagée par une solution de dichromate de potassium, en milieu acide. La solution oxydante étant en défaut, on obtient un composé B qui donne un précipité jaune avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-D.N.P.H)

- Qu'appelle-t-on oxydation ménagée ?
- Quelles sont les fonctions chimiques possibles pour B ?
- B dont la molécule comporte un atome de carbone asymétrique, peut réduire une solution de permanganate de potassium en milieu acide. Donner la formule semi-développée exacte et le nom de B. Préciser la formule semi-développée et le nom du composé organique C obtenu lors de la réaction de B avec la solution de permanganate de potassium.

d) Quelle est la formule semi-développée exacte de A ?

3- a) En utilisant les formules brutes de A, B et C, écrire les demi-équations électroniques des couples

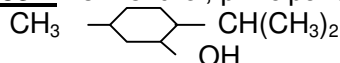
oxydant-réducteur B/A et C/B, puis celles des couples $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et MnO_4^-/Mn^{2+} , en milieu acide.

b) En déduire les équations-bilan des réactions permettant de passer :

- de A à B par action du dichromate de potassium ;
- de B à C par action du permanganate de potassium.

c) Quel volume minimal de solution de dichromate de potassium 0,2 M faut-il utiliser pour oxyder 3,52g de A en B ?

Exercice4: Le menthol, principal constituant de l'arome de menthe a pour formule :



1) Quel est le nom systématique du menthol ?

2) Quel est le produit d'oxydation du menthol ? Ecrire

l'équation-bilan de la réaction de l'ion permanganate en milieu acide sur le menthol. Le produit obtenu donne-t-il un test positif avec la D.N.P.H. ?

3) A partir de 90g de menthol on a obtenu par action de l'ion permanganate 75g de produit. Quel est le rendement de la réaction ?

Exercice5: Pour déterminer le degré alcoolique d'un vin on réalise le dosage suivant : on soumet à la distillation un mélange formé par une prise d'essai de $50cm^3$ de vin et une solution d'hydroxyde de sodium, on recueille les 50 premiers cm^3 de distillat D. Dans ces conditions ce distillat contient la totalité de l'éthanol du vin et les substances réductrices autres que l'éthanol sont éliminées.

Le distillat D, dilué 10 fois, donne une solution S. A $10 cm^3$ de S, on ajoute $25cm^3$ d'une solution acide de dichromate de potassium où la concentration des ions dichromate est $8,22.10^{-2}mol.L^{-1}$ et on laisse réagir pendant 45min de façon que l'oxydation de l'éthanol soit complète. Puis, on verse une solution d'iodure de potassium KI en excès ; pour décolorer le diiode I_2 libéré, il faut ajouter $11,2cm^3$ d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration $0,5mol.L^{-1}$.

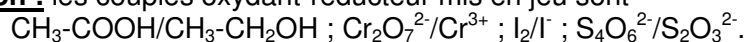
a) Ecrire les équations-bilan des réactions d'oxydoréduction entre

- l'éthanol et les ions dichromate en milieu acide ;
- les ions iodure I^- et les ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$;
- le diiode I_2 et les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.

b) Calculer la concentration de l'éthanol dans la solution S, puis dans le distillat D.

c) Calculer le degré alcoolique du vin. On donne la masse volumique de l'éthanol $\rho=789kg.m^{-3}$.

Indication : les couples oxydant-réducteur mis en jeu sont



Solutions:

Exercice1:

1) A est un alcool.

2) A est saturé donc $M_A = M(C_nH_{2n+2}O) = M_O \cdot 100/\%O$; $14n + 18 = 100 \times 16/26,7$; $\rightarrow n=3 \rightarrow C_3H_8O$
 $\rightarrow CH_3-CH_2-CH_3$ et $CH_3-CH(OH)-CH_3$.

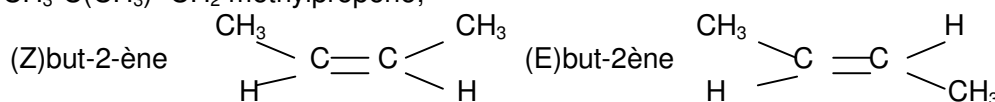
3) B réagit avec la 2,4-D.N.P.H (donc comporte un groupe carbonyle) mais est sans action sur le réactif de Schiff (donc n'est pas un aldéhyde), donc B est une cétone : $CH_3-CO-CH_3$.

4) $3C_3H_8O + Cr_2O_7^{2-} + 8H_3O^+ \rightarrow 3C_3H_6O + 2Cr^{3+} + 15H_2O$.

5) A : $CH_3-CH(OH)-CH_3$ propan-2-ol et l'acène : $CH_3-CH=CH_2$ propène.

Exercice2: 1) a) $14n=56$, $n=4$, C_4H_8 . b) $CH_3-CH_2-CH=CH_2$ but-1-ène ;

$CH_3-C(CH_3)=CH_2$ méthylpropène;



2) a) On élimine le but-2-ène (toutes les configurations Z et E) car son hydratation donne un seul alcool.

b) A et B subissent une oxydation ménagée, donc ils ne sont pas des alcools tertiaires. Or l'hydratation

du méthylpropène donne un alcool tertiaire, donc l'alcène est le but-1-ène.

3) a) A est un alcool primaire $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$ butan-1-ol

B est un alcool secondaire $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$ butan-2-ol

b) C'est B qui présente un carbone asymétrique $CH_3-CH_2-C^*H(OH)-CH_3$.

$5C_4H_{10}O + 2MnO_4^- + 6H_3O^+ \rightarrow 5C_4H_8O + 2Mn^{2+} + 14H_2O$.

Exercice3: 1) a) $C_xH_yO + (x + \frac{1}{4}y - \frac{1}{2}) O_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{1}{2}yH_2O$

b) $m/M = V_{CO_2}/(x \cdot V_m)$ avec $M=29d \rightarrow x=5$. Or $M=12x+y+10=29d \rightarrow y=12 \rightarrow C_5H_{12}O$.

c) $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2OH$ 2-méthylbutan-1-ol ; $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2OH$ 3-méthylbutan-1-ol ;
 $CH_3-CH_2-C(OH)(CH_3)-CH_3$ 2-méthylbutan-2-ol ; $CH_3-CH(CH_3)-CH(OH)-CH_3$ 3-méthylbutan-2-ol ;
 $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2OH$ 2,2-diméthylpropan-1-ol (ou diméthylpropanol).

2) a) On appelle oxydation ménagée une oxydation dans laquelle la chaîne carbonée de l'alcool est conservée.

b) B est soit un aldéhyde soit une cétone.

c) B est un aldéhyde ayant un carbone asymétrique, sa formule est $CH_3-CH_2-C^*H(CH_3)-CHO$.

Pour le corps C on a : $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-COOH$ acide 2-méthylbutanoïque.

d) Pour A : $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2OH$ 2-méthylbutan-1-ol.

3) a) $C_5H_{12}O \rightleftharpoons C_5H_{10}O + 2H^+ + 2e^-$; $C_5H_{10}O + H_2O \rightleftharpoons C_5H_{10}O_2 + 2H^+ + 2e^-$;
 $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$; $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$.

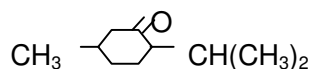
b) Passage de A à B : $3C_5H_{12}O + Cr_2O_7^{2-} + 8H_3O^+ \rightarrow 3C_5H_{10}O + 2Cr^{3+} + 15H_2O$

Passage de B à C : $5C_5H_{10}O + 2MnO_4^- + 6H_3O^+ \rightarrow 5C_5H_{10}O_2 + 2Mn^{2+} + 11H_2O$.

c) Volume de dichromate de potassium : d'après l'équation-bilan d'oxydation de A en B, on a $m/(3M) = C \cdot V$ avec $M = m(C_5H_{12}O) = 88g \cdot mol^{-1}$ $V = m/(3M \cdot C) = 66,7mL$.

Exercice4: 1) 2-isopropyl-5-méthylcyclohexan-1-ol.

2) 2-isopropyl-5-méthylcyclohexan-1-one:



$3C_{10}H_{20}O + Cr_2O_7^{2-} + 8H_3O^+ \rightarrow 3C_{10}H_{18}O + 2Cr^{3+} + 15H_2O$. Test est positif car il s'agit d'une cétone.

3) D'après l'équation-bilan on a $n_1 = n_4$ donc nombre de moles théorique du produit est $n_{th} = n_1 = m_1/M_1$. Or le nombre de moles expérimental est $n_{exp} = m_4/M_4$ et le rendement est

$R = (n_{th}/n_{exp}) \cdot 100 = [m_4 \cdot M_1 / (M_4 \cdot m_1)] \cdot 100$

$\rightarrow R = 84,4\%$.

Exercice5: a) $3C_2H_6O + 2Cr_2O_7^{2-} + 16H_3O^+ \rightarrow 3C_2H_4O_2 + 4Cr^{3+} + 27H_2O$ (1)

$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H_3O^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 21H_2O$ (2)

$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$ (3)

b) D'après (3) $n(I_2) = \frac{1}{2} \cdot n(S_2O_3^{2-}) \rightarrow n(I_2) = \frac{1}{2} \cdot C_3 \cdot V_3$ (4). D'après (2) $n(I_2) = 3 n'(Cr_2O_7^{2-})$

or $n'(Cr_2O_7^{2-}) = N_2 \cdot n(Cr_2O_7^{2-})$ avec $N_2 = n_0(Cr_2O_7^{2-}) = C_2 \cdot V_2$ et d'après (1) $n(Cr_2O_7^{2-}) = \frac{2}{3} \cdot n(C_2H_6O) = \frac{2}{3} \cdot C_1 \cdot V_1$. Mais $C_1 = C/10 \rightarrow C = 10 \cdot C_1 = 10 \cdot [3/(2V_1)] \cdot [C_2 \cdot V_2 - (1/6) \cdot C_3 \cdot V_3] \rightarrow C = 1,72 mol \cdot L^{-1}$.

c) Puisqu'on a utilisé $50cm^3$ de vin, alors le degré alcoolique D du vin est le volume (en cm^3) d'alcool pur qu'il y a dans $100 cm^3$. Le volume d'alcool pur qu'il y a dans les $50cm^3$ est $V_o = M \cdot C \cdot V/p$.