

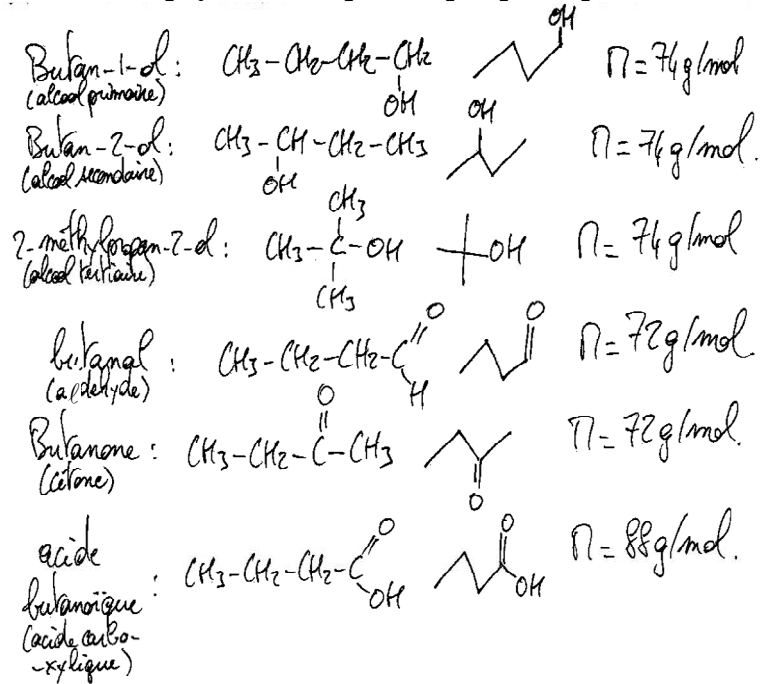


## CORRECTION DU TP N°12

### I Un peu de cours : les différentes classes d'alcools :

- Les alcools primaires :  
Exemples : éthanol
- Les alcools secondaires :  
Exemples : propan-2-ol
- Les alcools tertiaires :  
Exemples : 2-méthylpropan-2-ol

### II Données physico chimiques de quelques espèces :



#### Questions :

- 1) On regarde les températures de fusion et d'ébullition des différents composés :
- 3) Oxydation ménagée des alcools tertiaires :

Le butan-1-ol, le butan-2-ol, le butanal, le butanone et l'acide butanoïque sont liquides dans les conditions normales de température et de pression.

Le 2-méthylpropan-2-ol est solide en dessous de 25°C.

- 2) Il faut réaliser sa fusion.

### III Oxydation ménagée des alcools en fonction de leur classe :

- 2) Oxydation des alcools primaires et secondaire, l'oxydant est en défaut :

- Manipulation n°1 : oxydation des alcools primaires :
  - d. Le mélange est devenu transparent car le permanganate rose, qui joue le rôle d'oxydant s'est transformé en son réducteur qui est incolore.
- Caractérisation n°1 du produit formé :  
Prenez deux tubes à essais très propres :
  - a. On observe un précipité jaune orangé qui se forme ce qui prouve la présence d'un dérivé carbonylé.
  - b. Après agitation, le mélange rosit ce qui est la preuve de la présence d'un aldéhyde dans le mélange testé.
- Manipulation n°2 : oxydation des alcools secondaires :
  - d. Nous pouvons effectuer la même observation concernant la couleur du mélange.
- Caractérisation n°2 du produit formé :
  - a. On observe un précipité jaune orangé qui se forme ce qui prouve la présence d'un dérivé carbonylé.
  - b. Par contre le test au réactif de Schiff est négatif, ce qui veut dire que le composé en présence est une cétone.
- Récapitulons les résultats :

Test réalisé sur le produit d'oxydation	D.N.P.H	Réactif de Schiff	Produit d'oxydation obtenu
butan-1-ol	+	+	Butanal
butan-2-ol	+	-	butanone



➤ Manipulation :

c. La couleur du permanganate ne change pas, il n'y a pas diminution de l'intensité de la coloration, peut-être un petit changement de teinte, non significatif.

➤ Conclusion :

Rien, on ne peut oxyder un alcool tertiaire avec du permanganate de potassium acidifié.

4) Conclusion générale :

➤ Oxydant en défaut :

La généralisation de cette expérience aux alcools primaires et aux alcools secondaires permet de tirer les deux conclusions suivantes :

- lorsque l'oxydant est en défaut, l'oxydation ménagée d'un alcool primaire de formule **R-CH<sub>2</sub>-OH** donne un **aldéhyde** de formule **R-CHO**.
- lorsque l'oxydant est en défaut, l'oxydation ménagée d'un alcool secondaire de formule **R<sub>1</sub>-CH-OH**



donne un **cétone** de formule **R<sub>1</sub>-CO-R<sub>2</sub>**.

➤ Oxydation des alcools tertiaires :

Il ne se passe rien.

➤ **La réactivité d'un alcool, vis-à-vis de l'oxydation, dépend-elle de la position du groupe fonctionnel hydroxyle -OH sur la chaîne carbonée ?**

Bien sûr que oui puisque nous venons de voir que selon la classe de l'alcool nous observons trois réactions différentes.

**IV Quelques approfondissements :**

➤ Pour les réactions avec oxydant en défaut :

- 1) Les couples sont  $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+} (\text{aq})$  et  $\text{R-CHO} (\text{l}) / \text{R-CH}_2\text{OH} (\text{l})$   
En écrivant les demi-équations électroniques, puis en les additionnant membre à membre en veillant bien à avoir le même nombre d'électrons échangés on a :  
 $2 \text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 5 \text{R-CH}_2\text{OH} (\text{l}) + 6\text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 5 \text{R-CHO} (\text{l}) + 8 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- 2) Les couples sont  $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+} (\text{aq})$  et  $\text{R}_1\text{-CO-R}_2 (\text{l}) / \text{R}_1\text{-CHOH-R}_2 (\text{l})$   
 $2 \text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 5 \text{R}_1\text{-CHOH-R}_2 (\text{l}) + 6\text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 5 \text{R}_1\text{-CO-R}_2 (\text{l}) + 8 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- 3) Pour le butan-1-ol :

on sait que  $\rho = \frac{m}{V}$  d'où  $m = \rho \times V = 0.810 \times 5.00 = 4.05 \text{ g}$

Et nous savons aussi que  $n = \frac{m}{M} = \frac{4.05}{74} = 5.47 \times 10^{-2} \text{ mol}$

Pour le permanganate de potassium :

On sait que  $n = c \times V = 2.00 \times 10^{-2} \times 15.0 \times 10^{-3} = 3.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$

Equation chimique de la réaction		$2 \text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 5 \text{R-CH}_2\text{OH} (\text{l}) + 6\text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 5 \text{R-CHO} (\text{l}) + 8 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$					
EI	x=0	$3.00 \times 10^{-4}$	$5.47 \times 10^{-2}$	-	0	0	-
En cours	x	$3.00 \times 10^{-4} - 2x$	$5.47 \times 10^{-2} - 5x$	-	2x	5x	-
EF	x <sub>max</sub>	0	$5.40 \times 10^{-2}$	-	$3 \times 10^{-4}$	$7.5 \times 10^{-4}$	-

On doit résoudre :

$$\begin{cases} 3.00 \times 10^{-4} - 2x_{\text{max}} = 0 \\ 5.47 \times 10^{-2} - 5x_{\text{max}} = 0 \end{cases}$$

D'où  $x_{\text{max}} = 1.5 \times 10^{-4}$  ou  $x_{\text{max}} = 1.1 \times 10^{-2}$

On garde  $x_{\text{max}}$  le plus petit des deux donc  $x_{\text{max}} = 1.5 \times 10^{-4}$  obtenue par le calcul avec les ions permanganates donc ce sont bien eux qui sont en défaut.