

1. Généralités

1.1 Définition

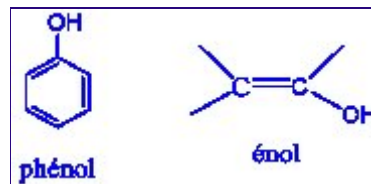
Les alcools sont des composés organiques oxygénés constitués d'un groupement hydroxyle **-OH** lié à un atome de carbone ne formant que des liaisons de covalences simples avec d'autres atomes de carbones ou d'hydrogènes.

Le groupe **-OH** est appelé groupe caractéristique ou groupe fonctionnel des alcools. L'atome de carbone portant le groupe -OH est appelé carbone fonctionnel.

Remarque :

- Un groupe **-OH** fixé sur un atome de carbone ne donne pas nécessairement un alcool

exemple :

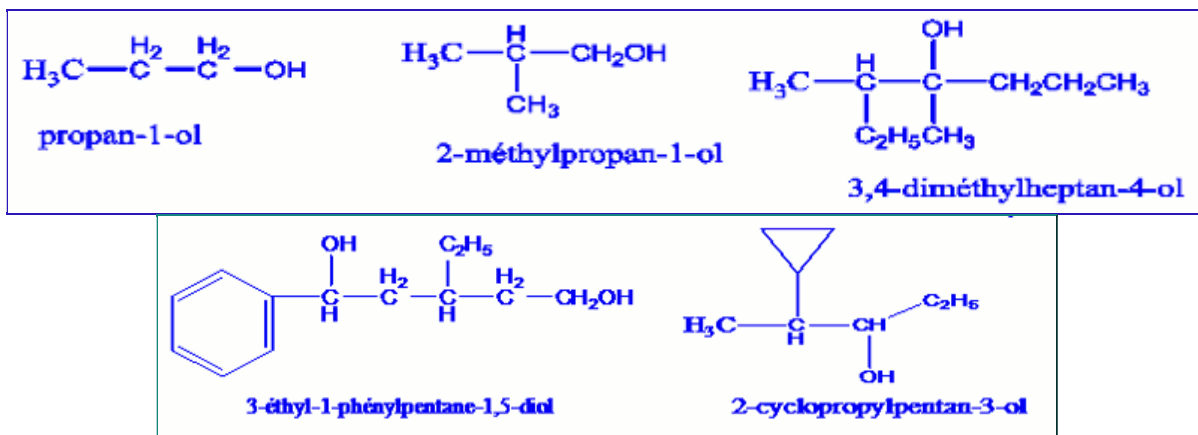


- La formule statistique (formule brute) des alcools provient de celle des alcanes sur la quelle a été substitué un atome d'hydrogène par un groupement (-OH), ainsi, la formule brute des alcanes étant $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, celle des alcools est $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ou $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$.

1.2 Nomenclature des alcools

En nomenclature systématique, le nom d'un alcool est obtenu en remplaçant le « e » final du nom de l'alcane dont il dérive (même chaîne carboné) par la terminaison « ol ». Le suffixe « ol » est généralement précédé d'un tiret et du numéro le plus petit possible du carbone fonctionnel.

Exemple 1: Nommons les composés :



Exemple 2 : Donnons la formule semi-développée des composés de noms :

a) 2,4-diméthylheptan-3-ol.

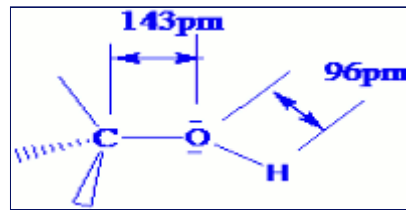
b) 4-éthyl-3,6,7-triméthyl-octan-4-ol.

c) 2,4,4-triméthylheptan-2-ol.

1.3 Structure du groupe (OH) d'un alcool.

L'atome d'oxygène a pour numéro atomique $Z = 8$, pour formule électronique K^2L^6 et pour représentation de Lewis :

L'atome d'oxygène du groupement (OH) peut donc formé deux liaisons de covalences simples. Dans une molécule d'alcool, il est lié à un atome de carbone et à un atome d'hydrogène, les deux liaisons covalentes simples formées font entre elles un angle légèrement supérieur à 90° . Le modèle moléculaire est alors :

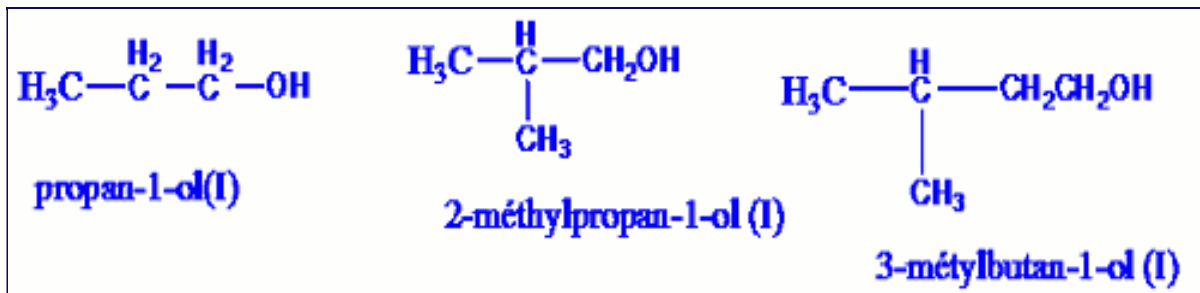


1.4 différentes classes d'alcools

Les différentes classes d'alcools sont définies selon le nombre d'atomes d'hydrogènes liés à l'atome de carbone fonctionnel ou encore selon le nombre de chaîne carbonée insaturée portée par le carbone fonctionnel, ainsi donc, on distingue trois classes d'alcools : **Les alcools primaires, les alcools secondaires et les alcools tertiaires.**

Un alcool est dit primaire si le carbone fonctionnel est lié à deux atomes d'hydrogènes ou encore si le carbone fonctionnel n'est lié qu'à un seul groupe alkyle. La formule générale des alcools primaires est donc : $(R - C(H)_2 - OH)$, ou R représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle.

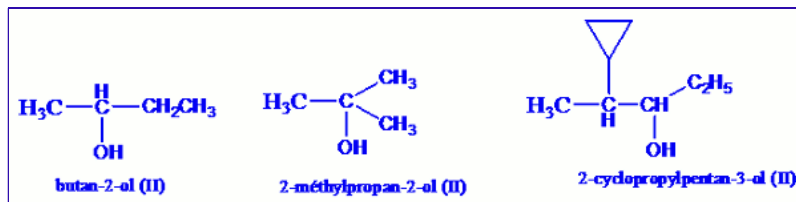
Exemple :



Un alcool est dit secondaire si le carbone fonctionnel est lié à un seul atome d'hydrogène ou encore s'il est lié à deux groupes alkyles. Leur formule générale est donc : $(R - C(H) - R' - OH)$

R et R' représentant les groupes alkyles.

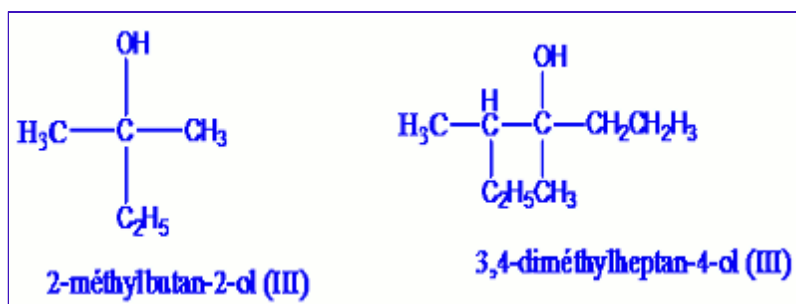
Exemple :



Un alcool est dit tertiaire si le carbone fonctionnel n'est lié à aucun atome d'hydrogène ou encore s'il est lié à 3 groupements alkyles, leur formule générale est donc : $(R - C - R' - R'')$

R, R' et R'' représentant les groupes alkyles.

Exemple :



Remarque :

- L'indice de position de groupe (OH) ne donne pas d'information sur la classe de l'alcool sauf pour l'indice 1.

- Si les trois groupes liés au carbone fonctionnel sont différents, on parle de carbone asymétrique et on le note C*.

1.5 propriétés physiques des alcools.

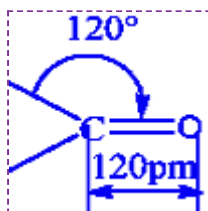
A la température ordinaire et à pression normale, les alcools sont tous liquides ou solides. Ils sont de bons solvants pour les composés organiques. Les alcools sont volatiles et plus solubles dans l'eau que les alcanes correspondants. Les propriétés physiques d'un alcool varient en fonction de sa classe et de la nature de la chaîne carbonée.

Exemple : La température d'ébullition d'un alcool décroît de l'alcool primaire à l'alcool tertiaire ou encore de l'alcool à chaîne linéaire à l'alcool à chaîne ramifiée.

Exercice d'application : Écrire les formules semi-développées des alcools isomères de formule brute $C_5H_{12}O$. Les classer en alcool primaire, secondaire et tertiaire.

2. Les aldéhydes et les cétones.

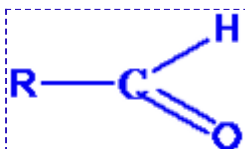
Les aldéhydes et les cétones sont des composés organiques oxygénés qui ont pour groupe caractéristique le **groupe carbonyle**.



Les aldéhydes et les cétones sont généralement appelés **dérivés carbonylés**.

2.1 Les aldéhydes.

Dans ce cas, l'atome de carbone fonctionnel est lié à un atome d'hydrogène. La formule générale des aldéhydes est donc :

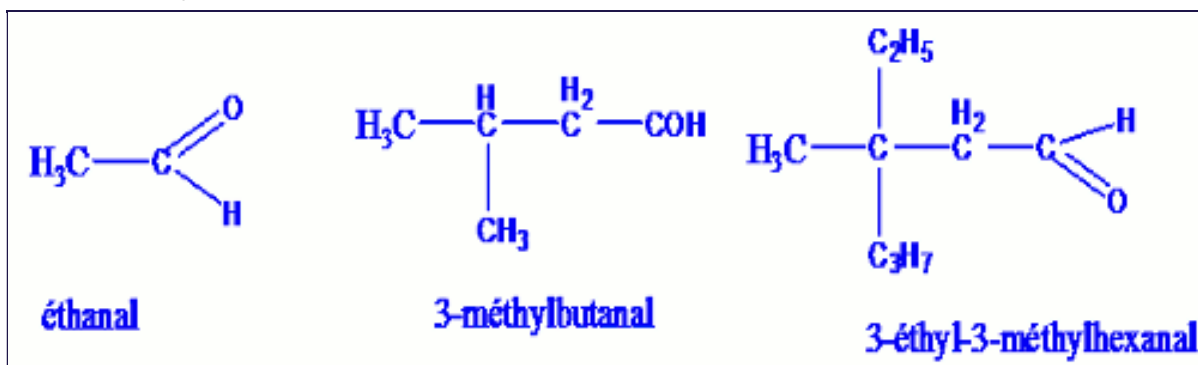


Où R représente un groupe alkyle ou un autre atome d'hydrogène.

Nomenclature des aldéhydes.

Le nom **générique d'un aldéhyde** est obtenu en remplaçant le « e » final du nom de l'alcane dont il dérive par la terminaison « al ».

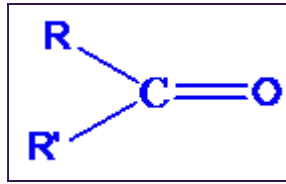
NB : Dans le cas des aldéhydes, le groupement fonctionnel sera toujours en bout de chaîne. Son carbone fonctionnel portera toujours l'indice 1.



A la température ordinaire, excepté le méthanal, tous les aldéhydes sont des solides et des liquides. Les aldéhydes possèdent un nombre réduit de carbones, ils sont solubles dans l'eau.

2.2 les cétones.

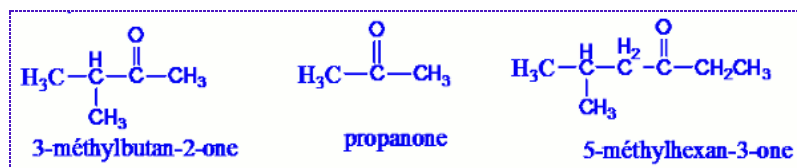
Dans le cas des cétones, le groupe carbonyle est lié à deux autres atomes de carbones. Leur formule générale est :



Nomenclature des cétones.

Le nom d'une cétone s'obtient en remplaçant le « e » final de l'alcane dont il dérive par la terminaison « one ». Dans ce cas, le suffixe « one » sera généralement précédé d'un tiret et du numéro le plus petit possible du carbone fonctionnel.

Exemple :

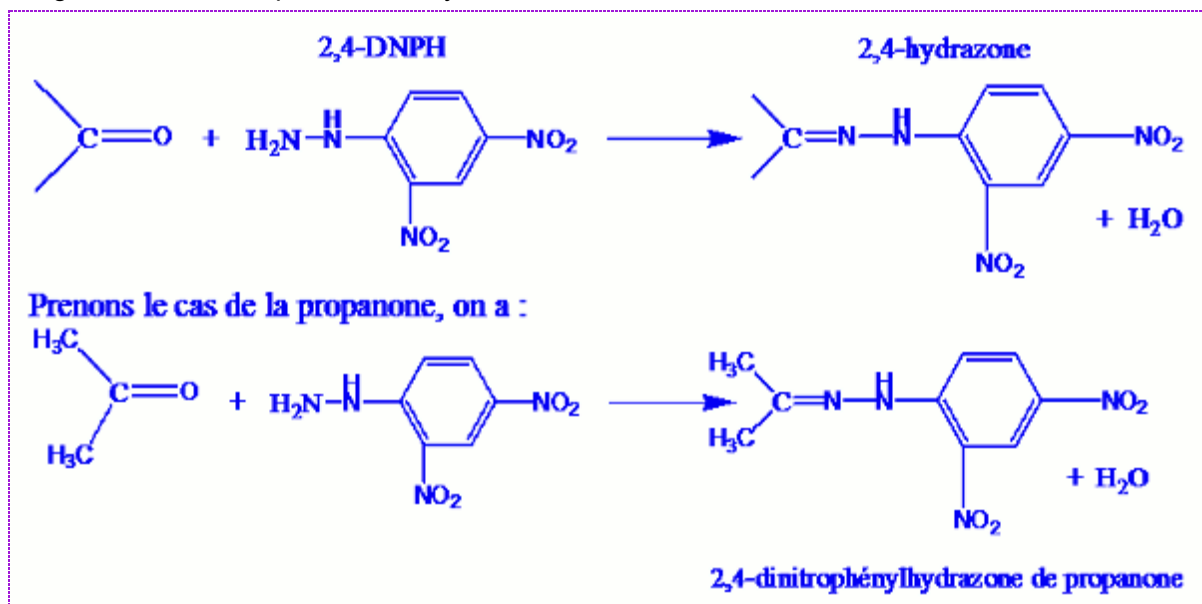


2.3 Propriétés chimiques des aldéhydes et des cétones.

2.3.1 Propriétés communes aux aldéhydes et aux cétones.

La propriété ci-dessous est généralement utilisée pour caractériser les composés carbonylés : Les composés carbonylés donnent tous avec la **2,4-DNPH (dinitrophénylhydrazine)** un **composé jaune ou orangé**. Ce composé est un solide cristallisé appelé 2,4-dinitrophénylhydrazone du composé carbonyle utilisé.

La réaction générale des composés carbonylés sur la 2,4-DNPH est :



En général, on dit que l'on obtient un test positif par action de la 2,4-DNPH sur les dérivés carbonylés.

2.3.2 Propriétés spécifiques aux aldéhydes.

Contrairement aux cétones les aldéhydes présentent un caractère réducteur. Ils peuvent alors être oxydés par certains oxydants doux tel que la **liqueur de Fehling**, le **réactif de Schiff**, le **nitrate d'argent ammoniacal** encore appelé **réactif de Tollens**.

- Réaction avec la liqueur de Fehling.

En résumé, le caractère réducteur des aldéhydes permet de les distinguer des cétones.

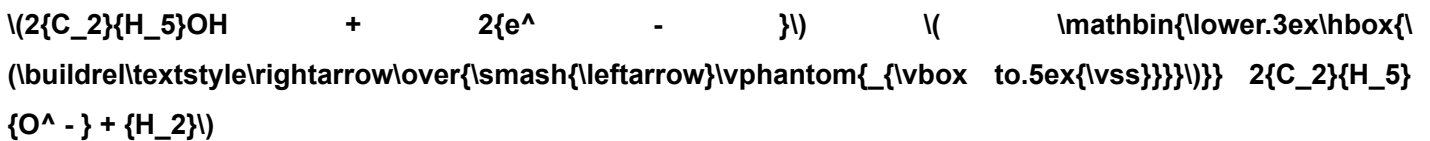
En pratique, les oxydants utilisés pour les caractériser sont la liqueur de Fehling et le réactif de Tollens qui ne réagissent pas sur les cétones.

3. Propriétés chimiques des alcools.

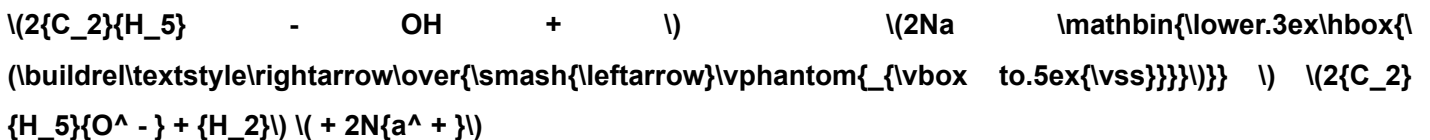
3.1 Réduction des alcools par le sodium.

Dans un tube à essai contenant de l'éthanol, introduisons un morceau de sodium dans un excès d'éthanol. Nous observons un dégagement de dihydrogène et la formation d'un produit qui reste partiellement dissous dans l'éthanol. Si l'on évapore l'excès d'alcool, on obtient un solide de couleur blanche appelé **éthanolate de sodium**.

Les demi-équations et l'équation bilan de la réaction sont alors: Na^+/Na ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$



Équation bilan



Tous les alcools peuvent réagir avec le sodium, dans ce cas l'alcool est réduit en ion alcoolate et en dihydrogène.

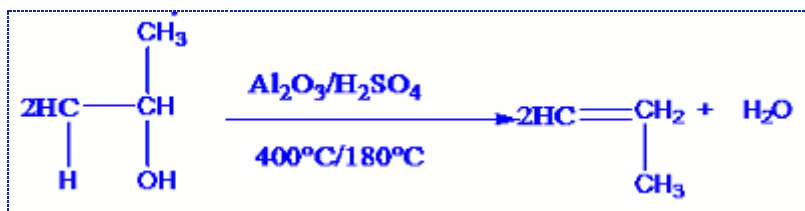
3.2 Déshydratation des alcools.

Selon les conditions expérimentales, l'alcool se déshydrate pour former :

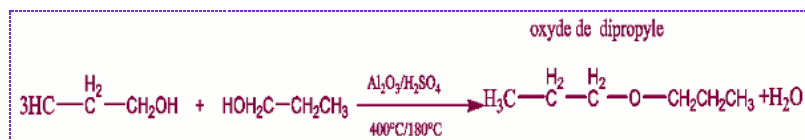
- Un alcène on parle dans ce cas de déshydratation intramoléculaire
- Un éther oxyde on parle dans ce cas de déshydratation intermoléculaire.

Application : Cas du propan-1-ol :

o Déshydratation intramoléculaire



o Déshydratation intermoléculaire.



Remarque :

Les éther-oxydes de formule R-O-R' ou R et R' sont des groupes alkyles sont des isomères des alcools. Ils ont généralement même formule brute mais différent par leurs fonctions, on parle ici **d'isométrie de fonction**.

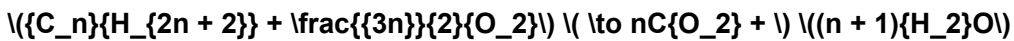
3.3 Réaction d'oxydation des alcools.

Il existe deux types d'oxydations :

- **L'oxydation vive** encore appelé combustion au cours de la quelle il y a destruction de la chaîne carbonée des alcools

- **L'oxydation ménagée** au cours de la quelle il n'ya pas destruction de la chaine carbonée.

La combustion totale



3.3.1 Oxydation ménagée.

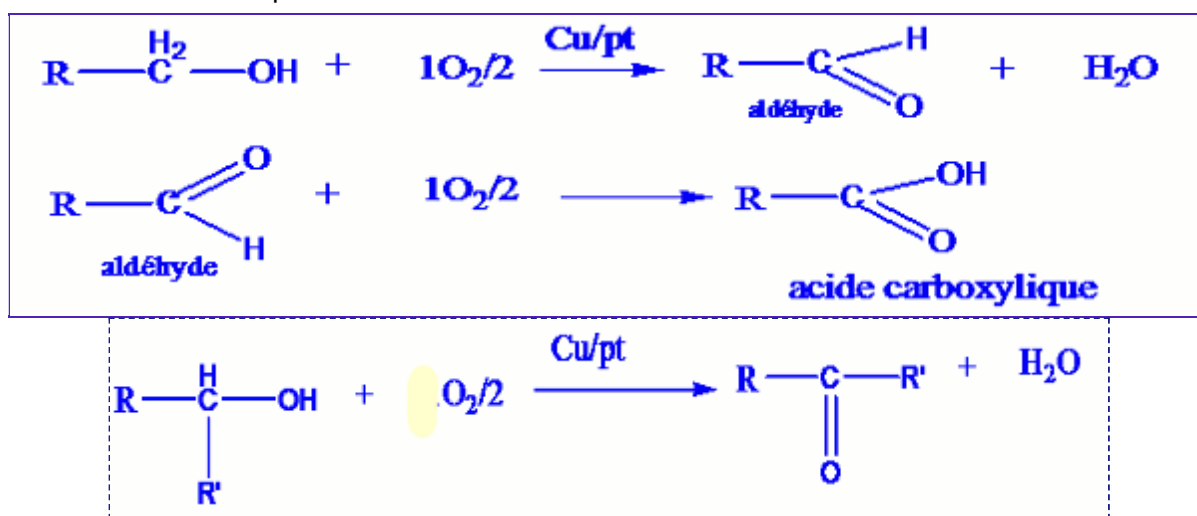
a) Oxydation catalytique à l'air.

Chauffons légèrement un bécher contenant un alcool, nous obtenons un mélange de vapeur d'alcool et d'air. Lorsqu'on introduit dans le bécher un fil de cuivre ou de platine préalablement chauffé, l'incandescence demeure. Il se produit donc une oxydation de l'alcool qui dégage de la chaleur. Les gaz résultant de cette oxydation sont soumis à plusieurs test donc les résultats sont les suivants :

Si l'alcool initial utilisé est un alcool primaire, le test à la 2,4-DNPH est positif, le test au réactif de Schiff est également positif et en fin un papier indicateur de pH humide vire au rouge.

Les deux premiers tests nous montre la présence d'un aldéhyde et le troisième celle d'un acide carboxylique.

Les équations des réactions qui ont lieu sont :



- Si l'alcool initialement utilisé est tertiaire, aucun test n'est positif. On conclut alors que l'oxydation ménagée des alcools tertiaires est impossible.

b) Oxydation ménagée par déshydrogénation catalytique.

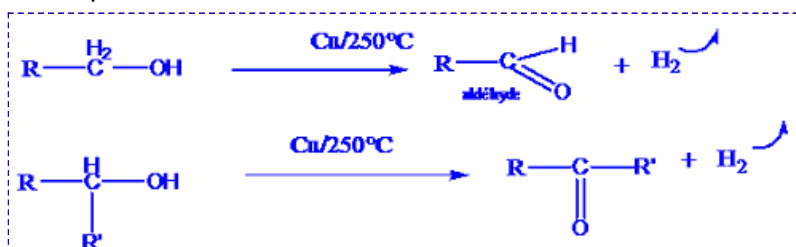
En faisant passer des vapeurs d'alcools sur du cuivre chauffé à 250°C, on obtient :

- Pour un alcool primaire uniquement un aldéhyde.

- Pour un alcool secondaire une cétone.

- Un alcool tertiaire rien.

Les équations bilans des deux premières réactions sont :



Par contre si nous faisons passer des vapeurs d'alcools sur du platine chauffé à 250°C nous obtenons :

- Un aldéhyde puis un acide carboxylique dans le cas d'un alcool primaire.

- Une cétone dans le cas d'un alcool secondaire.

- On n'obtient rien dans le cas d'un alcool tertiaire.

C) oxydation en solution aqueuse.

Généralement, cette oxydation ménagée s'effectue à l'aide des solutions aqueuse oxydantes tel que KMnO_4 et $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Expérimentalement, deux cas sont à préciser :

* Si l'oxydant est en défaut :

- L'alcool primaire s'oxyde en aldéhyde.
- L'alcool secondaire s'oxyde en cétone.
- L'alcool tertiaire ne s'oxyde pas.

* Si l'oxydant est en excès :

- L'alcool primaire est oxydé totalement en acide carboxylique
- L'alcool secondaire en cétone
- L'alcool tertiaire ne s'oxyde pas.

L'oxydation permet de distinguer sans ambiguïté les trois classes d'alcools.

3.3.2 La réaction d'estérification.

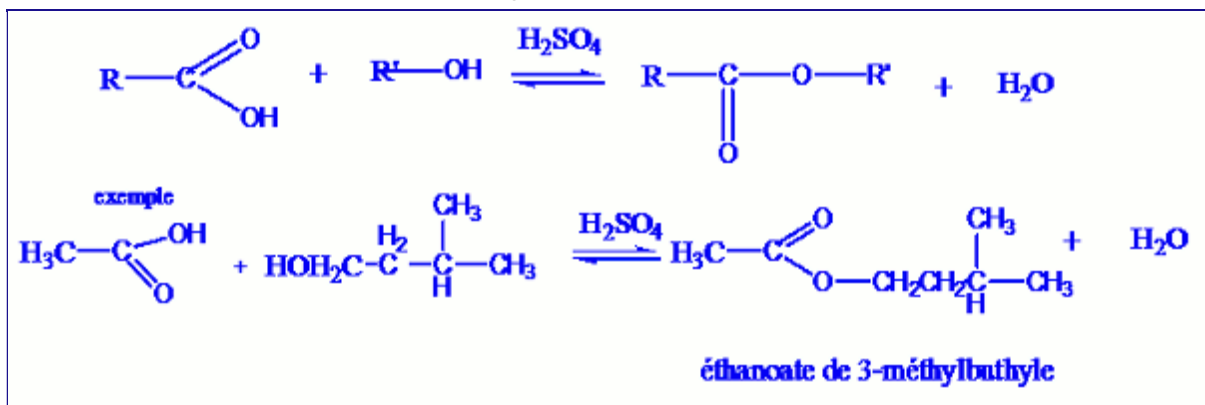
Une réaction d'estérification est une réaction entre un alcool et un acide carboxylique.

Elle produit un ester et une molécule d'eau.

- Caractéristiques.

C'est une réaction lente, réversible, athermique et limitée.

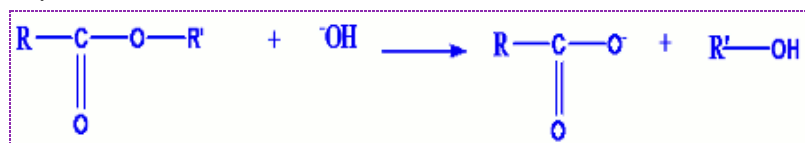
L'équation bilan d'une telle réaction dans le cas général s'écrit :



Remarque :

- La réaction inverse de l'estérification est appelé l'hydrolyse des esters.
- La quantité d'ester formé ne dépend que des proportions initiales des réactifs et de la classe de l'alcool.
- L'élévation de température ou la présence d'un catalyseur influence sur la vitesse de la réaction sans changer sa limite.
- La réaction de saponification est une réaction entre un ester et une base. On obtient un ion carboxylate R-COO^- et l'alcool de départ.

La réaction générale de saponification est :



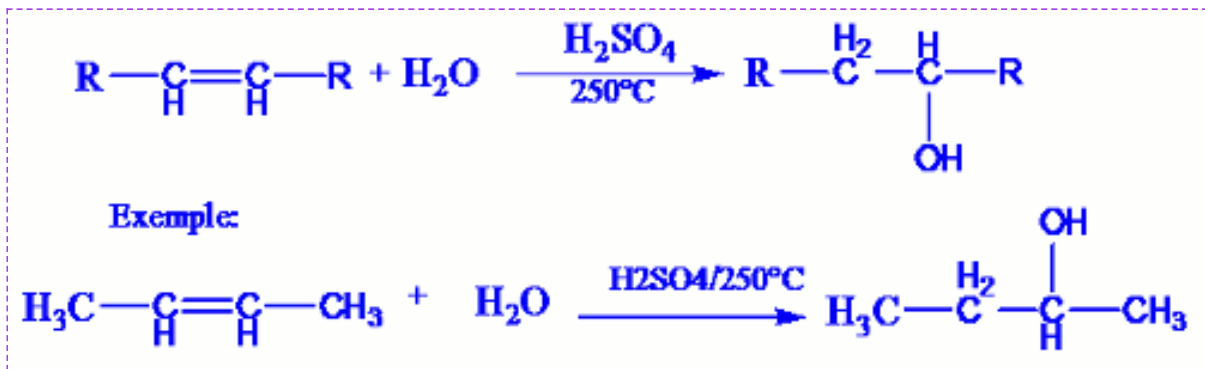
4. Préparation des alcools.

La préparation des alcools se fait par hydratation des alcènes ou par fermentation des glucides.

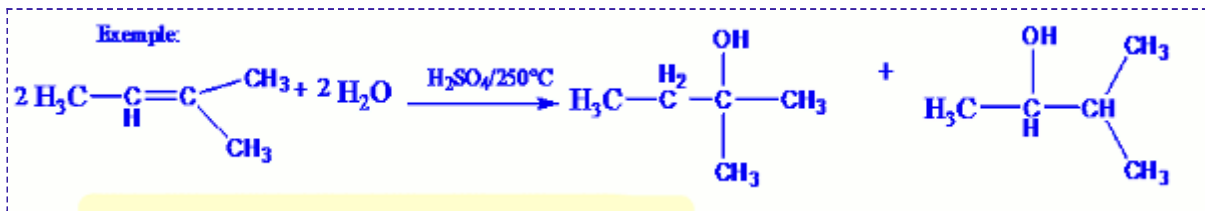
4.1 Hydratation des alcènes.

En présence d'acide sulfurique H_2SO_4 à 250°C ou d'acide phosphorique, les alcènes s'hydratent en alcools.

- Si la molécule d'alcène est symétrique, on obtient un seul produit.

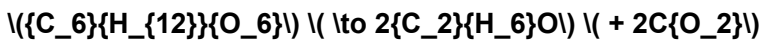


- Si la molécule d'alcène est dissymétrique, on obtient deux produits dont le plus prépondérant est celui qui respecte la règle de Markovnikov : « lors de l'addition d'une molécule d'eau sur un alcène dissymétrique, l'atome d'hydrogène de la molécule d'eau se fixe préférentiellement sur le carbone le plus hydrogéné de la double liaison »



4.2 Fermentation des glucides : cas de l'éthanol.

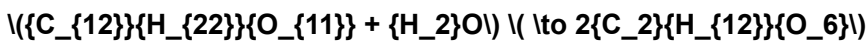
L'éthanol peut être obtenu par fermentation des glucides tels que le glucose ou le fructose isomère du glucose de formule $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, le bilan de cette fermentation est :



C'est une réaction enzymatique qui se déroule en l'absence de l'oxygène sous l'action d'enzymes contenues dans les microorganismes.

Remarque :

Tous les sucre ne sont pas fermentescible, c'est le cas du saccharose issu de la canne à sucre de formule $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ qu'il faut d'abord hydrolyser en glucose simple tel que :



5. Quelques polyalcools.

Encore appelés polyols, les polyalcools sont des composés organiques comportant plusieurs groupements hydroxyles fixés à des atomes tétraogonaux différents.

