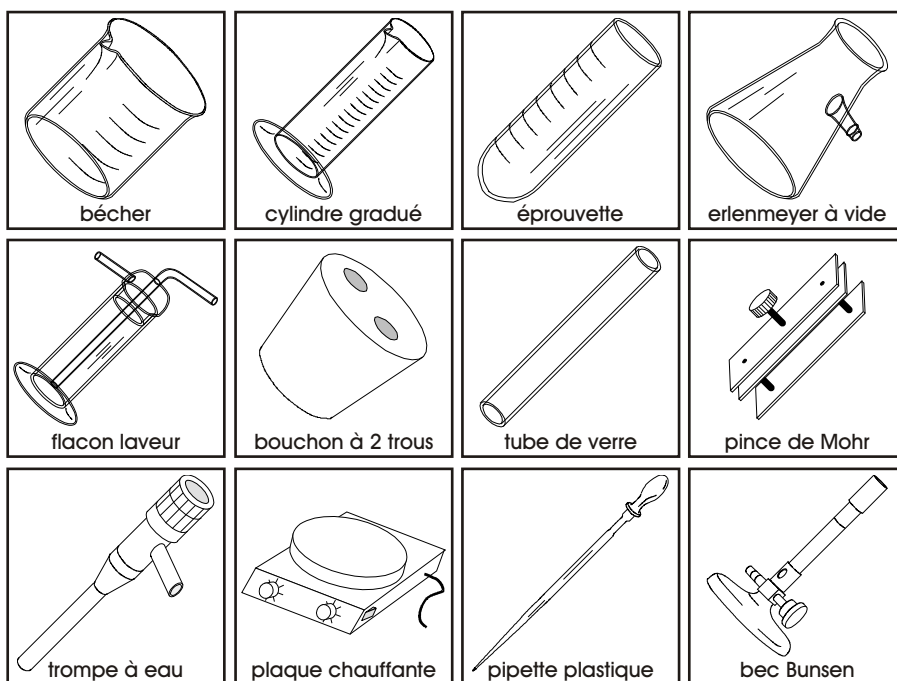


BUTS

Réaliser l'oxydation catalytique de l'éthanol et du 2-propanol par l'oxygène et mettre en évidence par des tests d'identification simples les fonctions organiques des produits formés.







MATÉRIEL

2 béchers de 100 mL, 1 bécher de 250 mL, 2 cylindres gradués de 25 mL, 1 cylindre gradué de 50 mL, 6 éprouvettes, 1 erlenmeyer à vide, 1 flacon laveur, 1 bouchon à 2 trous en caoutchouc, 2 tubes de verre, 2 tuyaux en silicone, 1 pince de Mohr, 1 trompe à eau, 1 plaque chauffante, pipettes plastique, 1 bec Bunsen, allumettes.



REACTIFS

Ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), 2-propanol (isopropanol; $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$), DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine; $\text{C}_6\text{H}_3\text{NHNH}_2(\text{NO}_2)_2$ 0.17% + HCl 2.5M), fil de cuivre (Cu), réactifs de Fehling (réactif A: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.28 M; réactif B: $\text{NaK}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.23 M + NaOH 2.5 M).

<p>$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$</p> <p>étatliquide MM46.07 g/mol</p> <p></p> <p>CH F récup O</p>	<p>$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$</p> <p>étatliquide MM60.10 g/mol</p> <p></p> <p>CH F récup O</p>	<p>$\text{C}_6\text{H}_3\text{NHNH}_2(\text{NO}_2)_2/\text{HCl}$</p> <p>étatsolution 1.7 % MM198.14 g/mol</p> <p> </p> <p>CH F récup O</p>	<p>Cu</p> <p>étatsolide MM63.55 g/mol</p> <p></p> <p>CH F</p>
<p>réactif de Fehling A</p> <p>étatsolution 0.28M contient $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$</p> <p>CH F récup M</p>	<p>réactif de Fehling B</p> <p>étatmélange $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{NaOH}$</p> <p></p> <p>CH F</p>		

RECOMMANDATIONS La réalisation de cette expérience requiert beaucoup de minutie, de précautions et d'attention. S'adresser à l'assistant lorsque le protocole le mentionne.

Manipuler avec précaution les tubes de verre: **Risques de brûlure lors de l'utilisation à chaud.**

Manipuler avec précaution le fil de cuivre: **Risques de brûlure lors de l'utilisation à chaud.**

Manipuler avec précaution le flacon laveur pour éviter de le casser.

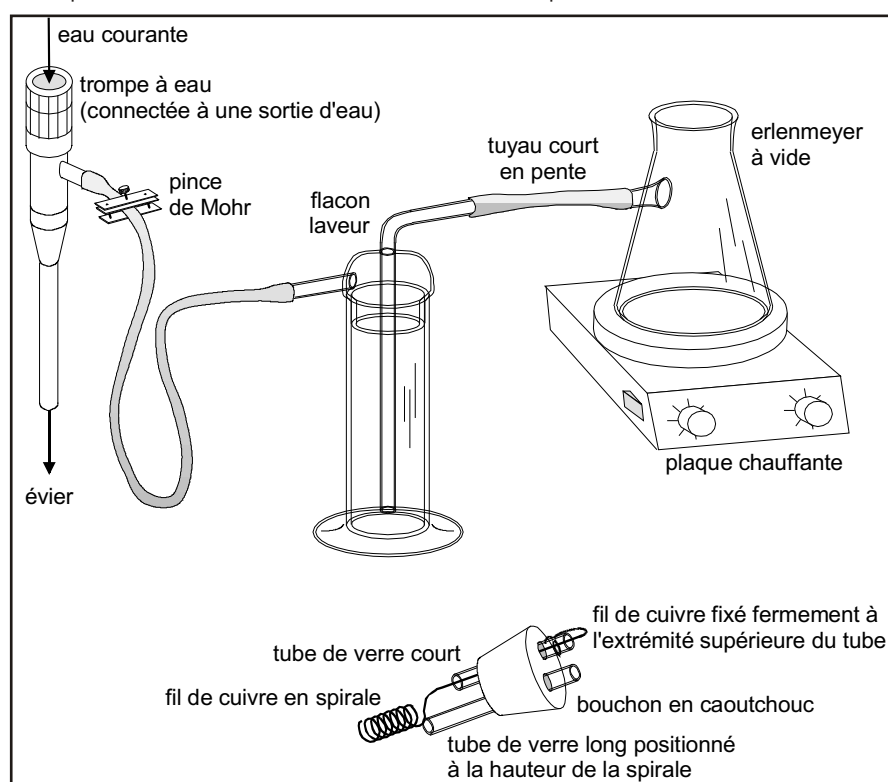
Les vapeurs d'alcool sont inflammables: **Ne pas approcher l'alcool de la flamme des becs Bunsen et ne pas surchauffer l'alcool lors de l'expérience.**

MANIPULATIONS ET DISCUSSION

PREPARATION DE L'EXPERIENCE

1. Observer le montage et ses différentes parties.

Concernant le bouchon, vérifier que l'extrémité inférieure du tube long est bien positionnée à la hauteur du haut de la spirale en cuivre.



2. **A l'écart de toute flamme**, introduire, à l'aide du cylindre gradué marqué A, 20 mL d'éthanol dans l'erlenmeyer à vide et enclencher la plaque chauffante (position 250).

A l'aide du même cylindre gradué, prélever 35 mL d'eau distillée et les introduire dans le flacon laveur. Attention, la verrerie est fragile!

3. Remettre en place le capuchon du flacon laveur et enclencher la trompe à eau en réglant une aspiration moyenne avec la pince de Mohr.

Régler tout au long de l'expérience le chauffage de manière à obtenir une ébullition **légère** et continue de l'alcool (plaque chauffante sur 100-150).

Le bouchon en caoutchouc n'étant pas positionné sur l'erlenmeyer à vide, la dépression créée par la trompe à vide permet d'aspirer de l'air dans l'erlenmeyer et d'éviter que les vapeurs d'alcool se dispersent dans l'atmosphère.

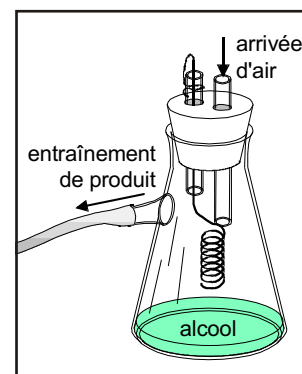
OXYDATION DES ALCOOLS

4. S'adresser à l'assistant pour ce point et le point suivant, qui doivent s'enchaîner rapidement et qui nécessitent des précautions.

Allumer un bec Bunsen, à plus de 40 cm de l'erenmeyer contenant l'alcool. Saisir l'ensemble bouchon-tubes-spirale par le bouchon en caoutchouc. Avec précaution et en remuant constamment pour éviter qu'elle ne fonde, chauffer au rouge l'extrémité en spirale du fil de cuivre (risque de brûlure).

5. En présence de l'assistant, introduire rapidement la spirale incandescente dans l'erenmeyer, en obturant ce dernier avec le bouchon, précisément selon le schéma ci-contre.

Régler le débit de l'air de manière à faire persister l'incandescence (débit important).



Les vapeurs d'alcool et l'air aspiré dans l'erenmeyer réagissent en présence du cuivre incandescent (qui agit comme catalyseur de réaction).

Les produits de cette réaction sont entraînés vers le flacon laveur, où ils se dissolvent dans l'eau.

6. Pour atteindre un mélange réactionnel optimal, il peut être nécessaire de soulever l'erenmeyer au-dessus de la plaque pour faire baisser l'ébullition. Si la réaction n'est pas optimale (incandescence absente), répéter les opérations des points 4 et 5.

Noter les observations.

7. Lorsque tout l'alcool a réagi, éteindre la plaque chauffante, laisser la trompe à eau fonctionner encore quelques minutes, puis l'arrêter. Transvaser le contenu du flacon laveur dans un bécher propre de 100 mL (identifier ce bécher "A").

Détacher le tuyau qui relie l'erenmeyer à vide au flacon laveur, évacuer le contenu de l'erenmeyer à l'évier. Attention: verrerie fragile!

Rincer à l'eau déminéralisée l'erenmeyer, le tuyau et le flacon laveur.

8. Reprendre les points 1 à 7, mais cette fois en introduisant dans l'erenmeyer à vide 20 mL de 2-propanol au moyen du cylindre gradué marqué B et en récupérant le contenu du flacon laveur dans un second bécher propre de 100 mL (identifier ce bécher "B").

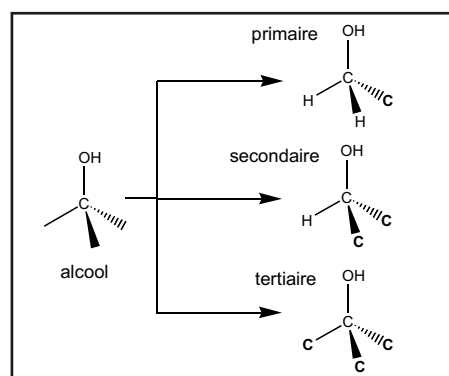
Les alcools sont caractérisés par une fonction C-OH.

On distingue les alcools primaires, secondaires et tertiaires selon le nombre d'atomes de carbone liés à la fonction C-OH (voir le schéma ci-contre).

Alcool primaire: 1 C lié à C-OH.

Alcool secondaire: 2 C liés à C-OH.

Alcool tertiaire: 3 C liés à C-OH.



L'oxydation catalytique des alcools effectuée dans cette expérience conduit à la formation de produits qui diffèrent selon le type d'alcool utilisé:

Alcools primaires: produisent des **aldéhydes**, puis des **acides carboxyliques**.
 Alcools secondaires: produisent des **cétones**.
 Alcools tertiaires: ne s'oxydent pas.

IDENTIFICATION DES FONCTIONS ET RESULTATS

9. Préparer un bain-marie en faisant chauffer 150 mL d'eau chaude du robinet dans un bécher de 250 mL sur la plaque chauffante (position 200), puis procéder aux tests d'identification décrits ci-après, sur les deux solutions récupérées dans les béchers "A" et "B".

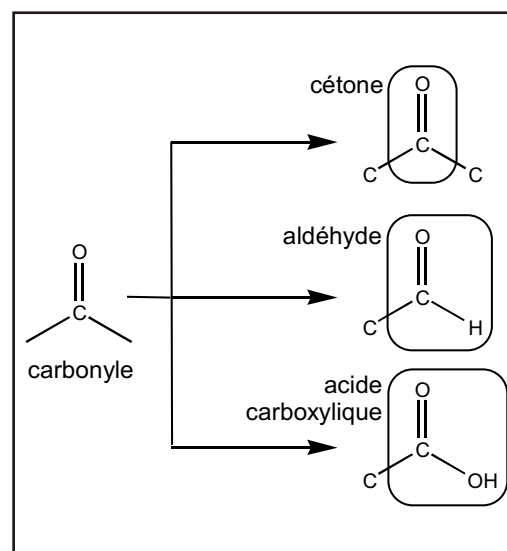
A. MISE EN EVIDENCE DU GROUPE CARBONYLE (test à la DNPH):

Un groupe carbonyle est caractérisé par une **liaison double C=O** entre un atome de carbone et un atome d'oxygène, comme indiqué ci-contre.

Lorsque le C=O est lié à deux autres atomes de carbone, le composé est une **cétone**.

Lorsqu'il est lié à un autre carbone et à un hydrogène, le composé est une **aldéhyde**.

Lorsqu'il est lié à un OH, le composé est un **acide carboxylique**.



En présence d'un groupe carbonyle, la dinitrophénylhydrazine (DNPH) s'oxyde pour former la dinitrophénylhydrazone; la réaction est caractérisée par l'apparition d'un précipité jaune, sauf pour la fonction carboxylique.



10. Introduire dans 3 éprouvettes chaque fois 2 mL de réactif DNPH (**attention: contient du HCl**), puis ajouter 1 mL de la solution à tester (bécher "A") dans la première éprouvette, 1 mL de la solution à tester (bécher "B") dans la deuxième éprouvette, et 5 gouttes d'éthanol + 5 gouttes de 2-propanol dans la troisième.

11. Agiter chaque éprouvette et **noter les observations**. L'apparition d'un précipité jaune-orangé indique que le test est positif.

? 1. Dans chaque cas, justifier pourquoi le test est positif ou négatif.

B. DISTINCTION ENTRE LES FONCTIONS ALDEHYDE ET CETONE (test de Fehling):



12. Dans 2 éprouvettes propres et marquées "A" et "B", verser chaque fois 1 mL de réactif de Fehling A et 1 mL de réactif de Fehling B (**attention: contient du NaOH**), puis remuer pour homogénéiser.

Ajouter 1 mL de la solution à tester (bécher "A") dans la première éprouvette et remuer, puis ajouter 1 mL de la solution à tester (bécher "B") dans la deuxième éprouvette et remuer.

13. Placer les deux éprouvettes au bain-marie très chaud pendant 5 minutes, en remuant de temps en temps, puis **noter les observations**.

Un changement de couleur virant au vert brunâtre et l'apparition éventuelle d'un peu de précipité brun-rouge indique que le test est positif.

- ? 2. Sachant que, lors du test de Fehling, le cuivre Cu^{2+} du réactif est réduit en oxyde cuivreux brun-rouge Cu_2O en milieu basique OH^- , quelle réaction le produit d'oxydation de l'éthanol (éprouvette "A") subit-il? Donner la formule du produit obtenu ainsi que l'équation équilibrée de la réaction.
- ? 3. Pourquoi le test de Fehling est-il négatif avec le produit d'oxydation du 2-propanol (éprouvette "B")?
14. Récapituler les résultats du test à la DNPH et du test de Fehling dans un tableau, puis répondre aux questions ci-dessous.
- ? 4. Ecrire les équations équilibrées des deux oxydations successives de l'éthanol en présence d'oxygène, en accord avec la théorie et les observations effectuées. Donner les noms des produits obtenus, ainsi que les nombres d'oxydation du réducteur et de l'oxydant pour chacune de ces équations.
- ? 5. Ecrire l'équation équilibrée de l'oxydation du 2-propanol en présence d'oxygène, en accord avec les observations effectuées. Donner le nom du produit obtenu, ainsi que les nombres d'oxydation du réducteur et de l'oxydant.
- ? 6. Pourquoi ne peut-on pas oxyder un alcool tertiaire comme le tert-butanol $(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}$ selon la même méthode? Justifier la réponse.

**RECUPERATION
ET NETTOYAGE**

Récupérer le contenu des éprouvettes dans le récipient de déchets O (solvants organiques).

Laver la verrerie à l'eau, puis la rincer à l'eau déminéralisée.

PREPARATION

Expérience pour un groupe de 2 étudiants.

1. Ethanol:

Utiliser tel quel le $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ technique.

2. 2-propanol (isopropanol):

Utiliser tel quel le $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ technique.

3. Solution de DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine) 0.17 %:

Pour 300 mL (suffisant pour environ 60 groupes), peser 0.5 g $\text{C}_6\text{H}_3\text{NHNH}_2(\text{NO}_2)_2$, dissoudre dans 200 mL d'eau déminéralisée, ajouter 80 mL HCl 36 % et agiter pour dissoudre, puis compléter à 300 mL avec de l'eau déminéralisée.

4. Fil de cuivre:

Utiliser un fil de cuivre de 15-20 cm de longueur ($\varnothing = 1.5$ mm). Préparer une spirale sur une hauteur de 3-4 cm (enrouler le fil autour d'un crayon).

5. Réactifs de Fehling:

Réactif A ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.28 M): Pour 100 mL (suffisant pour environ 25-30 groupes), peser 7 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dissoudre dans de l'eau déminéralisée et compléter à 100 mL avec de l'eau déminéralisée.

Réactif B ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.23 M + NaOH 2.5 M): Pour 100 mL (suffisant pour environ 25-30 groupes), peser 34.6 g $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dissoudre dans 40 mL d'eau déminéralisée; parallèlement, peser 10 g NaOH, dissoudre dans 40 mL d'eau déminéralisée. Mélanger les deux solutions et compléter à 100 mL avec de l'eau déminéralisée lorsque le mélange est refroidi.

6. Matériel nécessaire pour un groupe de 2 étudiants:

- 2 béchers de 100 mL
- 1 bécher de 250 mL
- 2 cylindres gradués de 25 mL
- 1 cylindre gradué de 50 mL
- 6 éprouvettes
- 1 support-épipettes
- 1 erlenmeyer à vide de 250 mL
- 1 flacon laveur de 250 mL
- 1 bouchon à 2 trous en caoutchouc
- 2 tubes de verre ($\varnothing = 8-9$ mm, L = 50 mm et L = 150mm)
- 2 tuyaux en silicone ($\varnothing_{\text{int}} = 8-9$ mm, $\varnothing_{\text{ext}} = 12$ mm, L = 10cm et 20 cm)
- 1 pince de Mohr
- 1 trompe à eau
- 1 plaque chauffante
- 2-3 pipettes plastique
- 1 bec Bunsen, allumettes
- 2 doigts en plastique pour manipuler la verrerie chaude

7. Durée de l'expérience:

Environ 60 min de manipulations.

DISCUSSION

? 1. Dans chaque cas, justifier pourquoi le test est positif ou négatif.

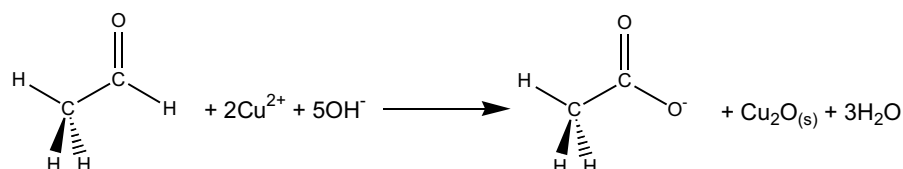
Les produits d'oxydation de l'éthanol et du 2-propanol réagissent positivement au réactif DNPH.

On peut en conclure que ces produits de réaction contiennent un groupe carbonyle, donc que l'éthanol et le 2-propanol sont des alcools primaires et/ou secondaires, sans plus de précision.

- ? 2. Sachant que, lors du test de Fehling, le cuivre Cu^{2+} du réactif est réduit en oxyde cuivreux brun-rouge Cu_2O en milieu basique OH^- , quelle réaction le produit d'oxydation de l'éthanol (éprouvette "A") subit-il? Donner la formule du produit obtenu ainsi que l'équation équilibrée de la réaction.

Seul le produit d'oxydation de l'éthanol réagit positivement au réactif de Fehling. On peut en conclure que ce produit de réaction contient un groupe aldéhyde, donc que l'éthanol est un alcool primaire.

L'aldéhyde produite par l'oxydation de l'éthanol est nommée éthanal. La réaction de l'éthanal avec le Cu^{2+} en milieu basique (test de Fehling) procède selon:



Le produit de la réaction entre l'éthanal et le réactif de Fehling est la forme déprotonée de l'acide éthanoïque (acide acétique), c'est-à-dire l'éthanoate (acétate). C'est la forme déprotonée qui est obtenue, car le milieu est fortement basique.

- ? 3. Pourquoi le test de Fehling est-il négatif avec le produit d'oxydation du 2-propanol (éprouvette "B")?

Le produit d'oxydation du 2-propanol ne réagit pas au réactif de Fehling. Ce produit ne contient donc pas de groupe aldéhyde et on en déduit que le 2-propanol est un alcool secondaire.

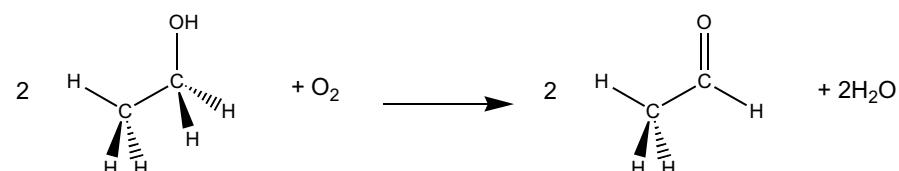
La cétone produite par l'oxydation du 2-propanol est nommée propanone; son groupe cétone $\text{C}=\text{O}$ ne peut pas être oxydé en acide carboxylique.

Le tableau de résultats des tests doit présenter les informations suivantes:

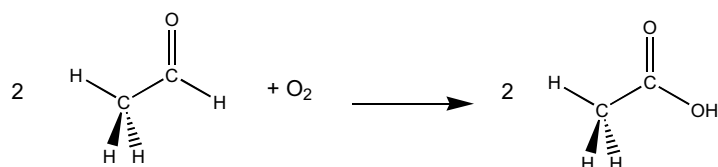
Test	Produits issus de la première oxydation (oxydation de l'éthanol)	Produits issus de la seconde oxydation (oxydation du 2-propanol)
Réactif DNPH	positif (formation d'un précipité jaune); le produit contient un groupe carbonyle	positif (formation d'un précipité jaune); le produit contient un groupe carbonyle
Réactif de Fehling	positif (coloration vert-brunâtre); le produit contient un groupe aldéhyde	négatif; le produit ne contient pas de groupe aldéhyde

- ? 4. Ecrire les équations équilibrées des deux oxydations successives de l'éthanol en présence d'oxygène, en accord avec la théorie et les observations effectuées. Donner les noms des produits obtenus, ainsi que les nombres d'oxydation du réducteur et de l'oxydant pour chacune de ces équations.

La première étape consiste en l'oxydation de l'éthanol en l'aldéhyde éthanal; l'oxydant est l'oxygène de l'air et le réducteur est l'éthanol:

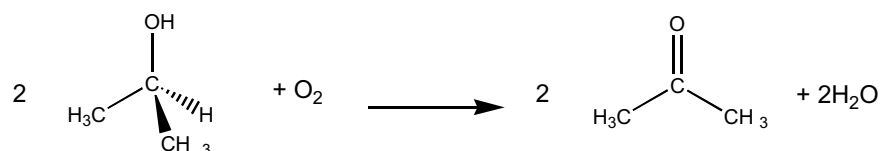


La seconde étape consiste en l'oxydation de l'éthanal en acide acétique (un acide carboxylique); l'oxydant est l'oxygène de l'air et le réducteur est l'éthanal:



- ? 5. Ecrire l'équation équilibrée de l'oxydation du 2-propanol en présence d'oxygène, en accord avec les observations effectuées. Donner le nom du produit obtenu, ainsi que les nombres d'oxydation du réducteur et de l'oxydant.

La réaction consiste en l'oxydation du 2-propanol en propanone (une cétone, appelée acétone); l'oxydant est l'oxygène de l'air et le réducteur est le 2-propanol:



- ? 6. Pourquoi ne peut-on pas oxyder un alcool tertiaire comme le tert-butanol $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$ selon la même méthode? Justifier la réponse.

Il n'est pas possible d'oxyder le t-BuOH, puisque cet alcool est un alcool tertiaire. Le carbone portant le groupe fonctionnel $-\text{OH}$ n'est pas accessible à l'oxydant.