

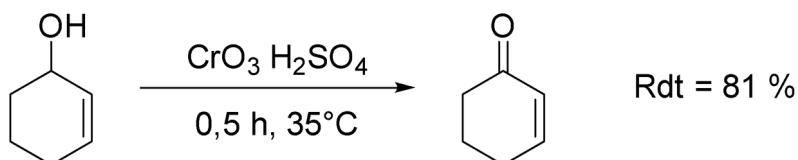
Partie 2 - Oxydation des alcools, estérification, saponification

I. Oxydation des alcools

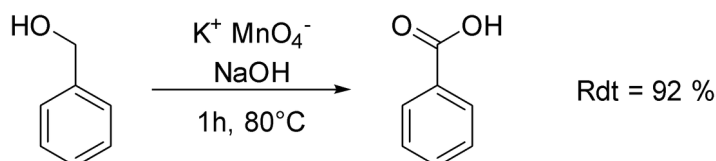
La réaction d'oxydation d'un alcool consiste en un échange d'électrons entre la fonction alcool et un réactif oxydant qui lui, va subir une réaction de réduction. Un alcool peut être oxydé en différentes fonctions chimiques selon sa classe :

- **Alcools primaires** (carbone portant la fonction alcool lié à 1 seul groupe différent de l'hydrogène) : ils peuvent être oxydés en aldéhyde ou acide carboxylique selon la nature de l'oxydant et les conditions.
- **Alcools secondaires** (carbone portant la fonction alcool lié à 2 groupes différents de l'hydrogène) : ils peuvent être oxydés en cétone.
- **Alcool tertiaire** (carbone portant la fonction alcool lié à 3 groupes différents de l'hydrogène) : ils ne peuvent pas être oxydés.

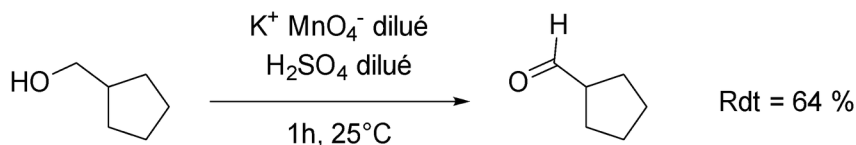
Il existe un grand nombre d'oxydants pouvant jouer le rôle de réactifs pour l'oxydation des alcools, notamment des oxydes métalliques comme les dérivés du chrome (Cr) ou du manganèse (Mn)



Au cours de cette réaction, il y a oxydation de la fonction **alcool secondaire** en fonction **cétone** et l'oxyde de chrome VI CrO_3 est réduit en Cr^{3+} . Malheureusement les dérivés du chrome sont toxiques et on préfère les remplacer par le manganèse.



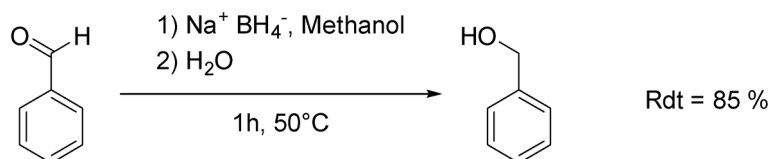
Au cours de cette réaction en **milieu basique**, il y a oxydation d'un **alcool primaire** en **acide carboxylique**. En fonction des conditions et notamment de la concentration en réactif oxydant on peut arrêter l'oxydation à l'aldéhyde.



Au cours de cette réaction, dans des conditions douces en **milieu acide**, il y a oxydation **d'un alcool primaire** en **aldéhyde**.

Réduction des cétones ou aldéhydes

Une cétone ou un aldéhyde peuvent être réduits en alcool en utilisant un réactif réducteur qui lui, va subir une réaction d'oxydation.



Au cours de cette réaction, la fonction **aldéhyde** est réduite en fonction **alcool primaire** à l'aide du tetra-borohydrure de sodium.

II. L'équilibre d'estérification-hydrolyse

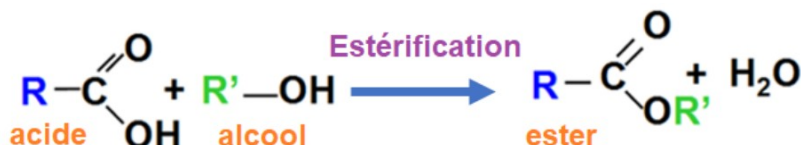
Les esters ont très souvent une odeur agréable : ils sont présents dans les huiles essentielles et sont utilisés en parfumerie. On les utilise également comme arôme naturel ou de synthèse dans l'industrie alimentaire.

1. La réaction d'estérification

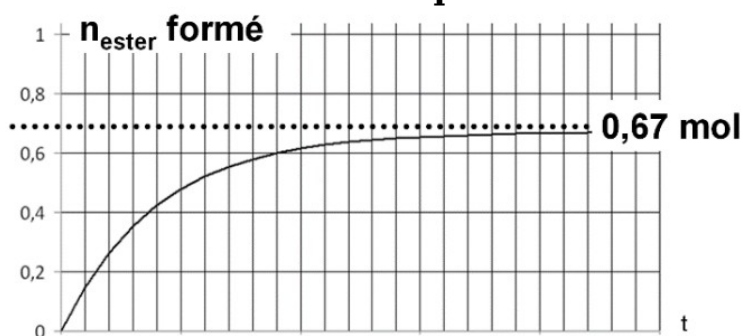
Définition

L'estérification est la réaction entre un acide carboxylique et un alcool.

exemple : Synthèse du méthanoate d'éthyle à partir de l'acide méthanoïque et de l'éthanol



Caractéristique de la réaction

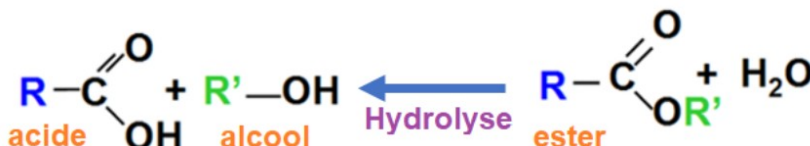


Cette réaction est lente : on l'accélère en augmentant la température et en acidifiant le milieu réactionnel : **Cette réaction est limitée**

D'après l'équation donnée ci-dessus :
A partir d'**1 mole d'acide** et d'**1 mole d'alcool**, on devrait obtenir 1 mole d'ester et 1 mole d'eau. En réalité, on obtient seulement 0,67 mole d'ester

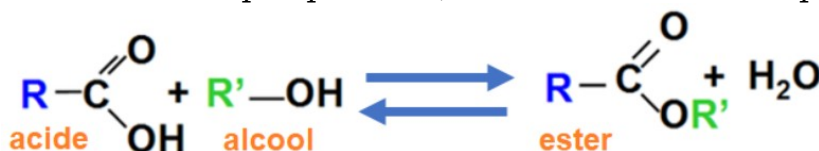
2. Vers un état d'équilibre

Au cours de la réaction d'estérification, l'acide et l'alcool réagissent pour former l'ester et l'eau



L'ester et l'eau produits sont alors consommés par la réaction inverse, nommée « réaction d'hydrolyse »

Les réactions d'estérification et hydrolyses, inverses l'une de l'autre, se poursuivent simultanément en se limitant réciproquement, et conduisent à un équilibre chimique



L'équilibre chimique est atteint lorsque les deux réactions ont la même vitesse

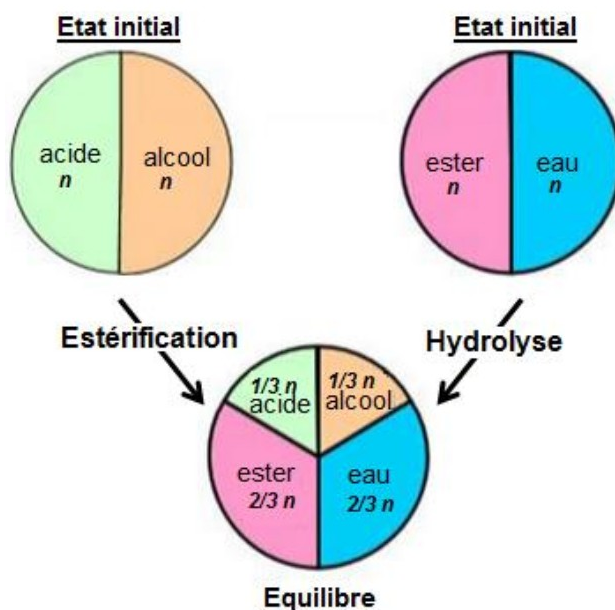
L'état d'équilibre est caractérisé par le mélange des 4 espèces chimiques (acide carboxylique, alcool, ester et eau) dont les proportions restent constantes au cours du temps.

Cet état d'équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre :

$$K_{\text{estérification}} = \frac{[\text{ester}]_{\text{eq}} \times [\text{eau}]_{\text{eq}}}{[\text{acide}]_{\text{eq}} \times [\text{alcool}]_{\text{eq}}}$$

remarque : Lors de la réaction d'estérification, nous ne sommes plus en solution aqueuse. L'eau n'est plus le solvant et devient un réactif ou un produit à part entière : Sa concentration apparaît donc dans la constante d'équilibre.

Bilan des réactions d'estérification et d'hydrolyse



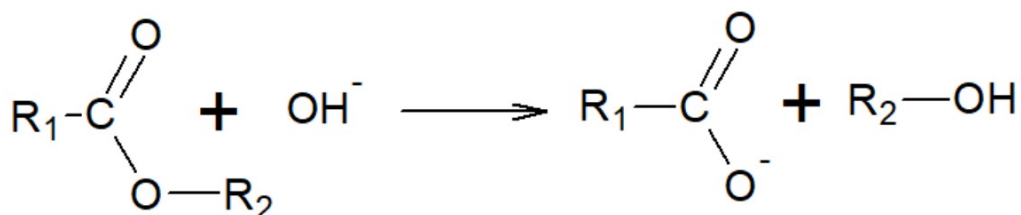
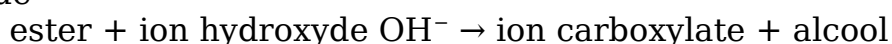
III. Saponification

La saponification est l'une des plus vieilles réactions chimiques connues. Elle permet la fabrication des savons à partir d'esters naturels présents dans les corps gras d'origine animale ou végétale.

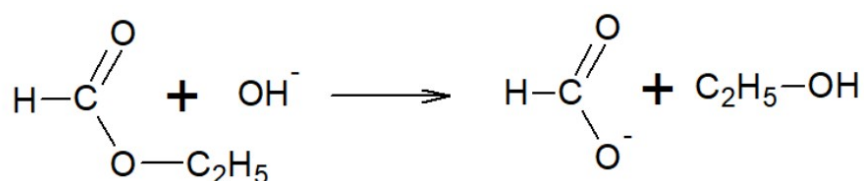
1. La réaction de saponification

Définition

La réaction de saponification résulte de l'action de l'ion hydroxyde OH^- sur un ester ; elle conduit à la formation d'un alcool et d'un ion carboxylate, base conjuguée d'un acide carboxylique



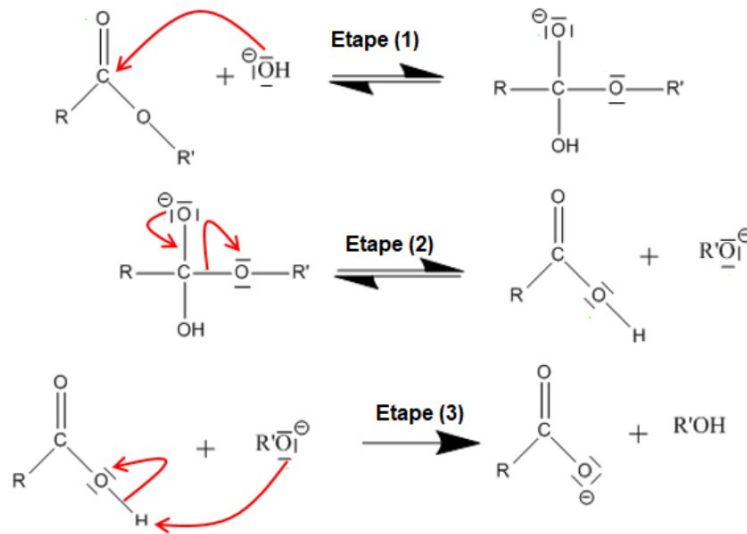
exemple : Réaction entre le méthanoate d'éthyle et l'ion hydroxyde : formation de l'ion méthanoate et de l'éthanol



Caractéristiques de la réaction

La réaction de saponification est lente (le chauffage l'accélère) et totale (la réaction inverse ne se produit pas)

Mécanisme réactionnel



2. Les savons

Composition des savons

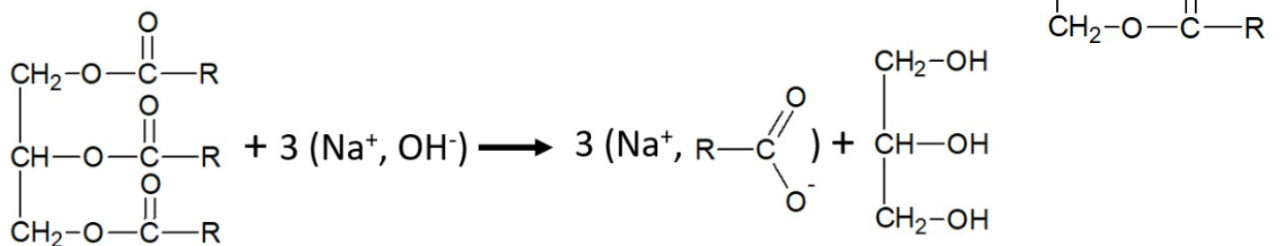
Les savons sont des mélanges d'ions carboxylates RCO_2^- (où R est une chaîne carbonée linéaire à plus de 10 atomes de carbone) et d'ions sodium Na^+ (ou d'ions potassium K^+).

exemple : l'oléate de sodium $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CO}_2\text{Na}$

Synthèse des savons

Les savons sont obtenus par saponification d'esters, les triglycérides, par une base forte, la soude (Na^+ , OH^-) ou la potasse (K^+ , OH^-)

Les triglycérides sont des triesters, molécule possédant 3 fonctions ester (formule ci-contre). Ils sont présents dans tous les corps gras (huile, graisses animales ou végétales)



exemple : Réaction de saponification entre l'oléine (présente dans l'huile d'olive) et la soude : obtention de l'oléate de sodium, constituant les savonnettes

