

REACTIVITE DES ALCOOLS

On ne peut s'autoriser de réaliser les montages expérimentaux sans risques toxicologiques.

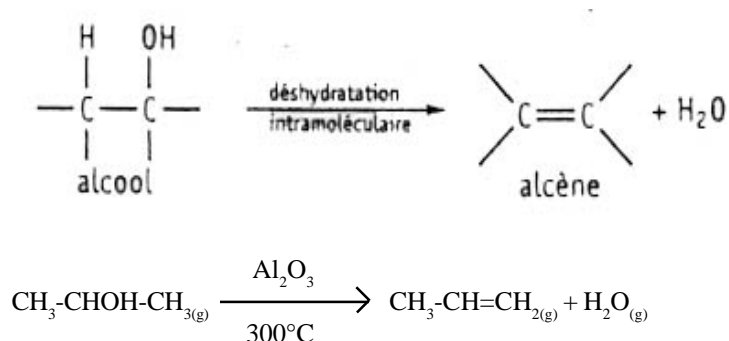
1. DE L'ALCOOL A L'ALCENE.

1.1. LA DESHYDRATATION DES ALCOOLS.

La déshydratation d'un alcool est commune à tous les alcools. C'est une réaction d'élimination d'eau conduisant, en respectant certaines conditions expérimentales, à un alcène.

Exemple.

L'équation de la réaction de déshydratation du propan-2-ol, s'écrit:

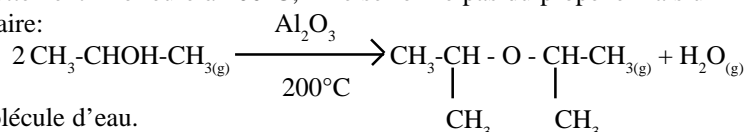


Au cours de cette transformation, une molécule d'eau a été enlevée à la molécule de propan-2-ol. Celle-ci se forme aux dépens du groupe -OH de l'alcool et d'un atome d'hydrogène porté par un atome de carbone voisin. Il s'agit d'une réaction d'élimination. Plus particulièrement cette réaction d'élimination est une réaction de déshydratation.

Remarque.

- La déshydratation d'un alcool présente peu d'intérêt d'un point de vue industriel contrairement à la réaction inverse que l'on verra au chapitre suivant.
- La déshydratation observée ici est une déshydratation intramoléculaire. Chaque molécule d'éthanol participant à la réaction perd une molécule d'eau.

Si, dans l'expérience précédente, la température du four est nettement inférieure à 400°C, il ne se forme pas du propène mais un étheroxyde selon une réaction de déshydratation intermoléculaire:



Ici deux molécules de propanol s'associent en perdant une molécule d'eau.

Dispositif envisageable.

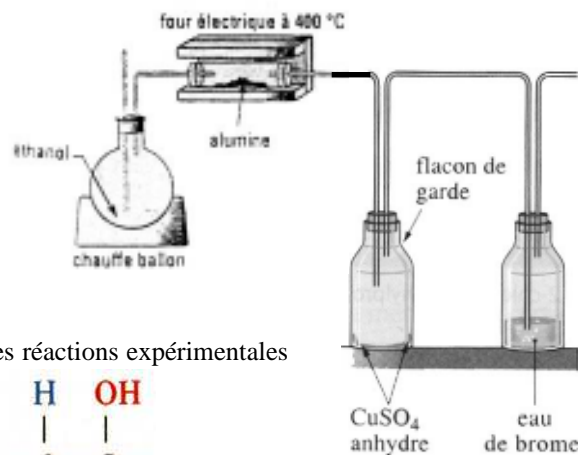
On réalise le dispositif ci-contre.

On envoie des vapeurs de propan-2-ol sur de l'alumine chauffée à environ 300°C.

Observations.

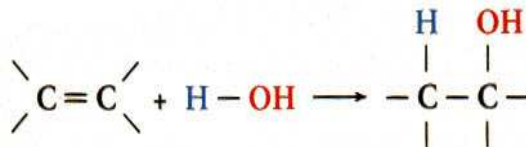
La décoloration de la solution de dibrome par le gaz formé montre qu'il s'agit d'un alcène, en l'occurrence le propène.

L'apparition d'une coloration bleue au niveau du sulfate de cuivre anhydre montre la formation d'eau.



1.2. REACTION INVERSE.

Cette réaction inverse est très utilisée industriellement pour préparer des alcools; les réactions expérimentales dépendent de la nature de l'alcène hydraté.



Exemple.

Quel alcool obtient-on par hydratation du 2-méthylpropène ?

Réponse.

Il existe deux possibilités de fixer la molécule d'eau, le groupe hydroxyle pouvant se lier aux atomes de carbone n°1 ou n°2 donnant respectivement



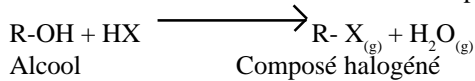
Ces deux alcools sont des isomères de position.

(B) est un alcool tertiaire et (A) un alcool primaire: l'alcool obtenu majoritairement est celui de la classe la plus élevée, à savoir l'alcool tertiaire.

2. DE L'ALCOOL AU DERIVE HALOGENE.

2.1. REACTION DE SUBSTITUTION.

La réaction de substitution est commune à tous les alcools. On peut la résumer par l'équation symbolique:



CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

Les chlorofluorocarbure ou CFC (ou encore fréons) sont des dérivés chlorés et fluorés d'alcane comme CFCl_3 , CF_2Cl_2 , $\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{Cl}$ Ils ont longtemps été utilisés comme fluides caloporteurs dans les réfrigérateurs et climatiseurs ainsi que comme gaz propulseur des aérosols.

Ces CFC ont un inconvénient majeur: ils libèrent des atomes de chlore dans la stratosphère et ceux-ci contribuent à la destruction de la couche d'ozone. Il en résulte des "trous" dans la couche d'ozone qui nous préserve des rayonnements U.V. nocifs pour l'homme.

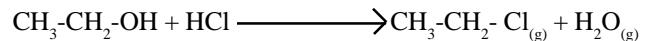
CHIMIE ET VIE PRATIQUE.

Les dérivés chlorés ont de nombreuses applications dans le domaine des solvants (trichlorométhane CHCl_3 , tétrachlorométhane CCl_4 ...), des fluides frigorigènes et agents propulseurs pour aérosols, des fluides d'isolement et de refroidissement des transformateurs électriques (pyralène), des insecticides, herbicides, fongicides...

Dans le domaine des matières plastiques, on doit citer le chlorure de vinyle $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, monomère du PVC ainsi que le tétrafluoroéthylène $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ dont la polymérisation produit le téflon utilisé pour le revêtement de certaines poêles.

Exemple.

L'équation de la réaction de substitution de l'éthanol s'écrit:

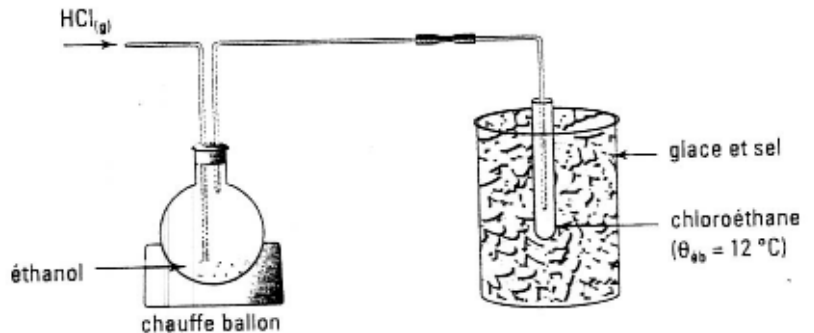


Attention.

Il ne faut pas confondre cette réaction avec une déshydratation. Dans les deux cas, il se forme en effet de l'eau, mais dans le cas présent on a remplacé le groupe $-\text{OH}$ (dans $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$) par un atome de chlore (dans $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$). C'est une réaction de substitution.

Dispositif envisageable.

On réalise le dispositif ci-contre.



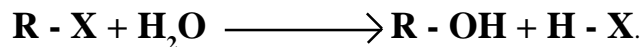
Il s'agit donc d'un composé halogéné qui, préparé à partir de l'éthanol, correspond au chloroéthane de formule $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$

2.2. REACTION INVERSE.

Elle est appelée *hydrolyse* (du grec *hudor*: eau et *luisis*: coupure), car il y a coupure de la liaison C - X sous l'action de l'eau.

Le groupe OH *remplace* un atome d'halogène: c'est aussi une réaction de *substitution*.

Cette réaction est générale et on aura:



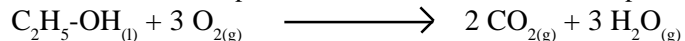
Cette réaction a peu d'applications industrielles, les composés halogénés étant eux-mêmes des produits de synthèse.

3. DE L'ALCOOL A L'ALDEHYDE, CETONE ET ACIDE CARBOXYLIQUE.

3.1. OXYDATION COMPLETE.

L'oxydation complète d'une substance organique est la transformation au cours de laquelle le carbone de la substance est converti en dioxyde de carbone et l'hydrogène en eau.

Par exemple, dans le cas de l'éthanol, on peut modéliser cette transformation par la réaction d'équation:



Cette combustion peut présenter un intérêt domestique (lampe à réchaud ou réchaud à alcool).

Au cours de cette combustion, il y a rupture du squelette carboné. Il s'ensuit une réorganisation des atomes, conduisant à de nouvelles molécules.

3.2. OXYDATION MENAGEE.

Dispositif. Voir le Tp.

Conclusion.

Au cours de cette combustion, il n'y a pas eu rupture du squelette carboné et l'oxydation est dite *ménagée*. Il n'y a donc pas rupture de liaison C - C. On observe seulement l'oxydation de l'atome de carbone fonctionnel, se traduisant par une modification du groupe caractéristique.

L'oxydation ménagée de l'éthanol par le dioxygène de l'air, catalysée par le cuivre, conduit à un mélange d'éthanal et d'acide acétique.

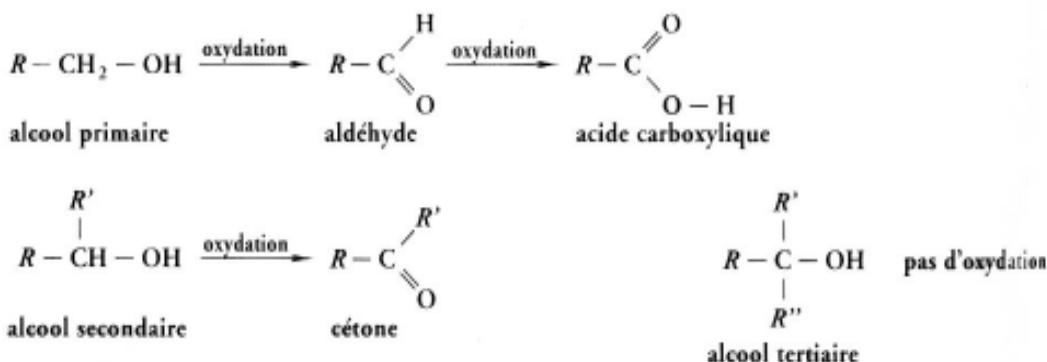
3.3. OXYDATION MENAGEE DES ALCOOLS EN SOLUTION AQUEUSE

L'oxydation des alcools peut se faire avec défaut de réactif ou avec excès d'oxydant.

Dispositif. Voir le Tp.

Conclusion.

La classe d'un alcool peut être déterminée par l'étude de son oxydation comme on le résume:

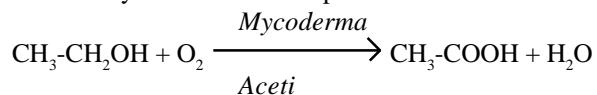


CHIMIE ET INDUSTRIE.

Au laboratoire, les aldéhydes et cétones sont des intermédiaires de synthèse très utilisés. Dans l'industrie, les premiers termes des aldéhydes (le méthanal H-CHO et l'éthanal CH₃-CHO) sont utilisés dans la synthèse de polymères, de résines et de colles. Les cétones ont une grande importance dans le domaine des solvants. La propanone ou acétone CH₃-CO-CH₃ et la butanone CH₃-CO-CH₂-CH₃ sont des solvants industriels usuels.

3.4. UNE OXYDATIONS MENAGEE IMPORTANTE : OXYDATION BIOCHIMIQUE.

L'oxydation directe de l'éthanol en acide acétique peut être réalisée à température ordinaire; elle est catalysée par une enzyme produite par la bactérie *Mycoderma aceti* responsable de la transformation du vin en vinaigre. L'équation de la réaction s'écrit:



3.5. REACTION INVERSE.

On peut réaliser la réaction inverse de celle envisagée au chapitre précédent paragraphe 3 "Oxydation des alcools"; c'est donc une *réduction*.

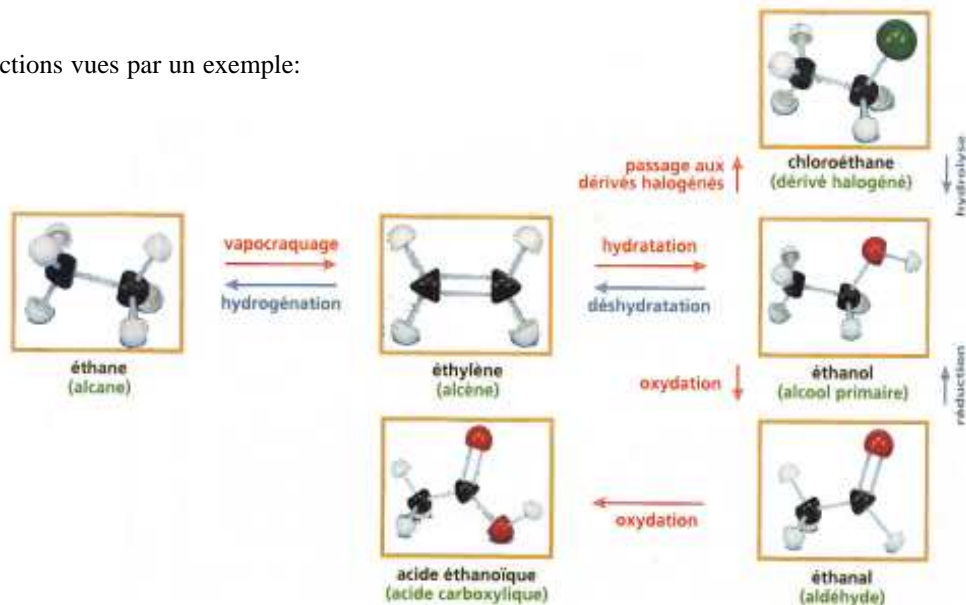
Cette réaction est générale la réduction des composés carbonylés conduit aux alcools:

- celle des aldéhydes donne des alcools primaires;
- celle des cétones des alcools secondaires.

Industriellement, la réduction des composés carbonylés est réalisée avec du dihydrogène H₂, sous une pression de 4 à 5 bars, en présence de platine ou de nickel comme catalyseur. Elle permet de préparer des alcools à partir d'aldéhydes ou de cétones naturels.

6. EN RESUME.

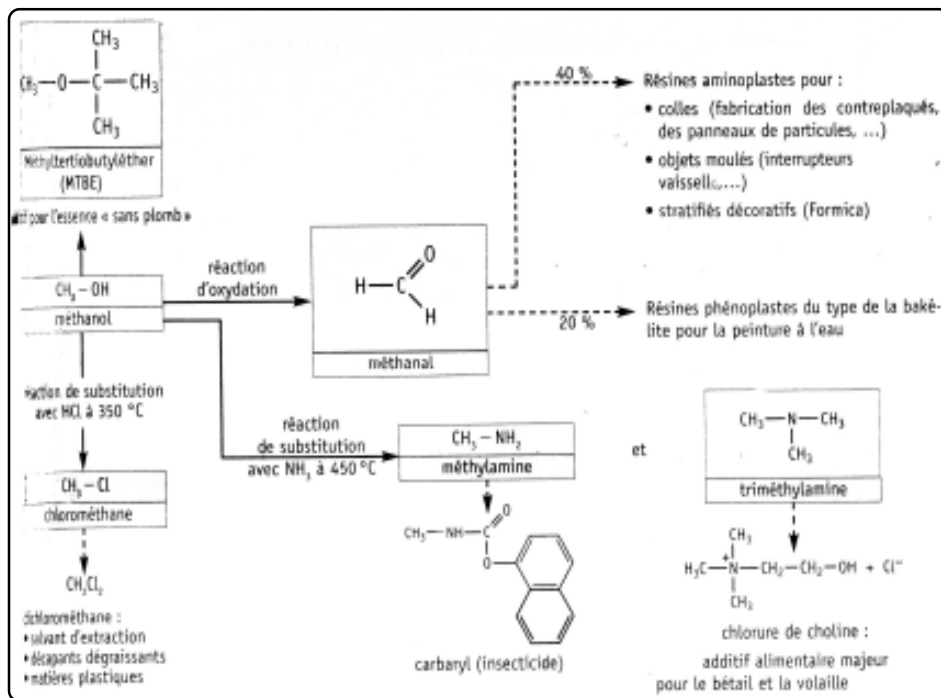
On peut résumer les réactions vues par un exemple:



7. INTERET INDUSTRIEL DE LA REACTIVITE DES ALCOOLS.

En raison de leur réactivité et de la variété des produits qu'ils permettent d'obtenir, les alcools sont des intermédiaires importants en chimie industrielle.

Ainsi, le méthanol, alcool dont la production mondiale est la plus grande (25 millions de tonnes par an dont 3,5 millions produites par Union Européenne), sert notamment à préparer des produits dérivés aux applications très importantes:



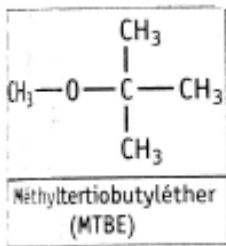
8. LA CHIMIE CREATRICE.

L'organicien, par un choix judicieux de réactifs et de conditions expérimentales, peut créer de nouvelles substances avec un bon rendement.

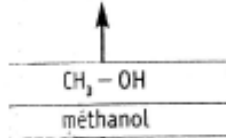
Le rendement d'une synthèse, notée R, est défini par :
$$R = \frac{\text{quantité de produit réellement obtenue}}{\text{quantité maximale de produit attendue}}$$

En effet, lors de synthèses, les quantités de produits obtenues sont inférieures à celles déduites de l'avancement maximal de réactions réalisées, et cela pour plusieurs raisons:

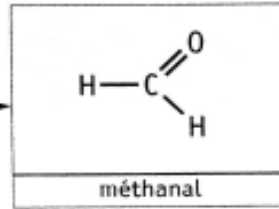
- les réactions étant plus ou moins rapides, l'avancement maximal n'est peut être pas atteint lorsque nous arrêtons la manipulation;
- lors des lavages, des extractions et des purifications, une partie du produit formé est perdue.



utilisé pour l'essence « sans plomb »



réaction d'oxydation



40 %

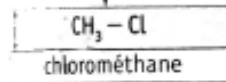
Résines aminoplastes pour :

- colles (fabrication des contreplaqués, des panneaux de particules, ...)
- objets moulés (interrupteurs, vaisselle, ...)
- stratifiés décoratifs (Formica)

20 %

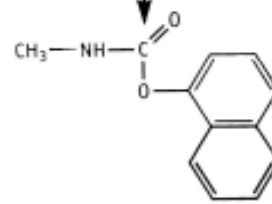
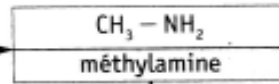
Résines phénoplastes du type de la bakélite pour la peinture à l'eau

réaction de substitution avec HCl à 350 °C

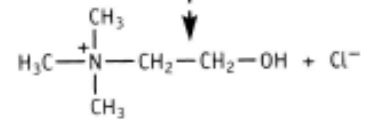
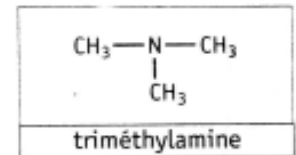


- dichlorométhane :
- solvant d'extraction
 - décapants dégraissants
 - matières plastiques

réaction de substitution avec NH₃ à 450 °C



et



chlorure de choline :
additif alimentaire majeur pour le bétail et la volaille

