

Un alcool est un composé organique dans lequel un hydroxyde « -OH » est fixé sur un atome de carbone saturé (hybridé sp^3). Ces composés sont abondants dans la nature notamment dans la structure des sucres. On les retrouve aussi dans l'industrie pétrochimique.

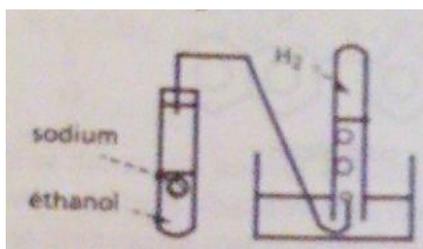
NB : Montrer maquette de l'éthanol (par exemple)

On distingue trois catégories d'alcools (primaire, secondaire et tertiaire). Elles sont définies en fonction du nombre d'atomes de carbone auquel est lié celui porteur du groupement hydroxyde.

Au cours de ce montage, nous étudierons les différents types de réactions auxquelles peuvent participer les alcools. En terme d'électronégativité, $\chi(O) > \chi(C) > \chi(H)$. Cette différence explique la polarité de la liaison -O-H rendant possible des réactions acido-basiques. La forte électronégativité de l'atome d'oxygène et ses deux doublets d'électrons libres expliquent les propriétés nucléophiles et réductrices des alcools.

1. Propriété acide

CAPES de Sciences Physiques : Chimie organique – Chimie générale, F. Souil

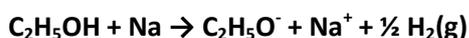


Sur une feuille de papier filtre, on utilise une pince et un couteau pour découper un petit morceau de sodium. On l'essuie alors pour retirer l'huile de paraffine dans laquelle il était conservé.

On introduit le morceau dans un tube à essai contenant une dizaine de millilitres d'éthanol absolu et quelques gouttes de phénolphtaléine. La réaction est assez rapide. On bouche donc rapidement le tube avec un bouchon sur lequel on a adapté un tube. On récupère le gaz dégagé par la méthode de déplacement de fluide dans un tube à essai renversé au-dessus d'un cristalliseur rempli d'eau. On prend avant cela le soin de laisser sortir le gaz déjà présent dans le tube à essai et le tube en caoutchouc.

On constate que la solution dans le tube à essai se colore en rose indiquant la présence d'une base. On peut caractériser le gaz dégagé en approchant une flamme du second tube (après avoir pris soin de le retourner sans perdre de gaz). On entend un « pop » caractéristique de la combustion du dihydrogène.

La réaction qui s'est produite est une réaction acido-basique mettant en jeu le couple $C_2H_5OH/C_2H_5O^-$ selon



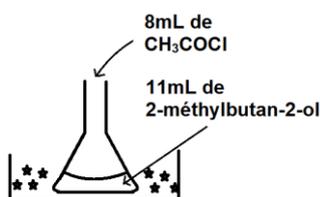
NB : Le sodium pur est une espèce dangereuse (corrosive, fortement réactive à l'eau). Après manipulation, toutes les traces de sodium restantes doivent être neutralisées avec de l'éthanol. On doit donc en verser sur le papier filtre et tremper la pince et le couteau dans un bécher en contenant.

2. Propriétés nucléophile et électrophile

2.1. Propriétés nucléophiles : réaction d'estérification

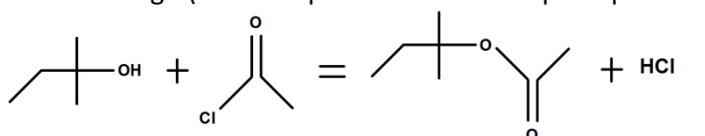
Exposés de Chimie, M. Ficheux

On va à présent étudier une réaction d'estérification. Celle-ci fait généralement intervenir un alcool et un acide carboxylique. On choisit ici de travailler avec un chlorure d'acyle. Ceci permet d'avoir une réaction beaucoup plus rapide et quantitative avec l'alcool. La manipulation est néanmoins à effectuer sous la hotte car elle entraîne un dégagement d'acide chlorhydrique gazeux.

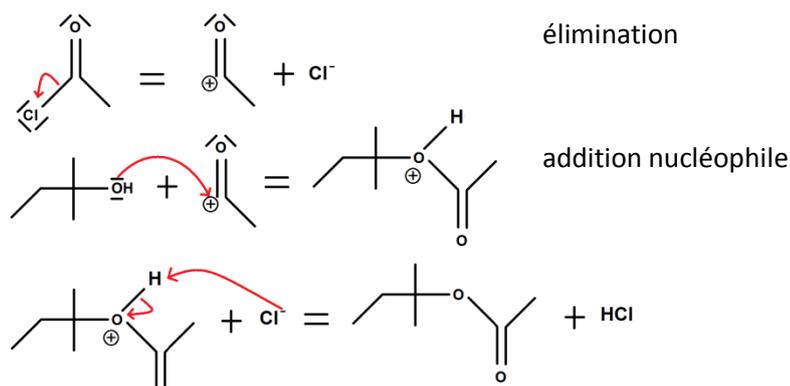


Dans un erlenmeyer de 100mL, on verse environ 11mL de 2-méthylbutan-2-ol. On place le récipient dans un cristalliseur rempli d'un mélange d'eau et de glace. On verse ensuite goutte après goutte 8mL d'éthanoate d'éthyle (celui-ci est introduit en léger excès). Ces deux précautions sont prises car la réaction est rapide et violente et met en jeu des produits dangereux. Une fois l'addition terminée, on laisse le mélange reposer durant cinq minutes à température ambiante en vérifiant que tout l'alcool a bien réagi (il ne doit pas en rester sur la paroi par exemple).

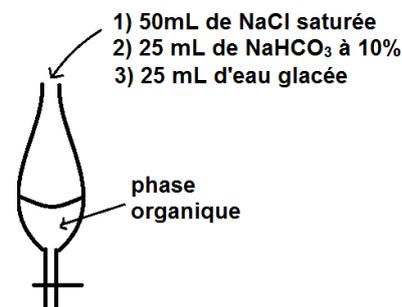
La réaction d'estérification s'écrit



Mécanisme réactionnel :



Une fois cette durée écoulée, on rajoute à la solution 50mL de solution saturée de chlorure de sodium. On transvase alors le contenu de l'erlenmeyer dans une ampoule à décanter pour récupérer la phase organique. On procède ensuite à un nouveau lavage avec 25mL de solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 10% et on répète la manipulation. Ceci permet d'éliminer les dernières traces de chlorure d'acyle en le faisant réagir avec la base HCO_3^- et en le faisant précipiter avec Na^+ . Il faut cependant être prudent car il y a dégagement de dioxyde de carbone gazeux. Il faut donc penser à dégazer régulièrement lors de l'agitation. On effectue enfin un dernier lavage avec 25mL d'eau glacée. La phase organique ainsi récupérée est séchée avec du sulfate de sodium anhydre.

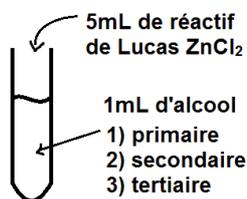
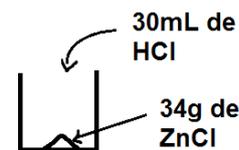


L'éthanoate de 1,1-diméthylpropyle est par la suite identifié à l'aide d'un réfractomètre. Son indice de réfraction est donné dans la table comme $n_D^{20} = 1,4010$.

2.2. Propriété électrophile : test de Lucas

100 manipulations de chimie organique et inorganique, J. Mesplède

Afin de réaliser le test de Lucas, il est nécessaire de préparer le réactif de Lucas ZnCl_2 (celui-ci doit avoir été préparé fraîchement). Pour cela on dissout 34g de chlorure de zinc anhydre dans 30mL d'acide chlorhydrique concentré sous agitation. On réalise cette opération sous la hotte afin de se protéger des vapeurs d'acide.

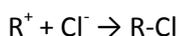
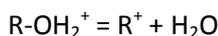
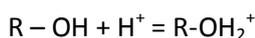


On prépare trois tubes à essai contenant respectivement 1mL de butan-1-ol (alcool primaire), de butan-2-ol (alcool secondaire) et de 2-méthylbutan-2-ol (alcool tertiaire). On rajoute à chacun 5mL du réactif de Lucas. On obtient une unique phase que l'on agite pendant une trentaine de seconde puis que l'on laisse reposer.

La réaction qui se produit éventuellement est $\text{R-OH} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{R-Cl} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

On constate immédiatement l'apparition de deux phases dans le tube qui contenait l'alcool tertiaire. Ce processus est plus long (5min) pour l'alcool secondaire. Eventuellement, on aurait un résultat similaire pour le primaire (au moins 1h). La phase organique est due au chlorure d'alkyle RCl formé qui n'est pas soluble dans l'eau. L'apparition d'une telle phase indique donc que la réaction s'est produite et donc que l'on est en présence d'un alcool. La durée peut servir à déterminer le type d'alcool.

Mécanisme réactionnel :



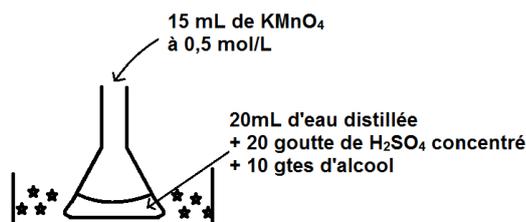
Il s'agit du mécanisme d'une substitution nucléophile $\text{S}_{\text{N}}1$. ZnCl_2 est un acide de Lewis. En se fixant sur l'atome d'oxygène, il va favoriser le départ de l'ion oxonium sous la forme d'une molécule d'eau et donc la formation du carbocation. Ceci explique que la réaction soit plus rapide pour les alcools tertiaires. Ces derniers donnent lieu à des carbocations plus substitués et donc plus stables.

3. Propriété réductrice

Document d'accompagnement de Chimie – classe de 1^{ère} S, Bulletin officiel

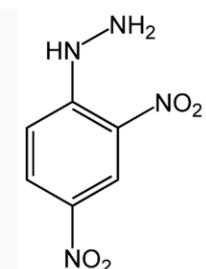
Les alcools peuvent être oxydés par les ions permanganates. On parle d'**oxydation ménagée** dans la mesure où le squelette carboné de l'alcool est conservé pendant la réaction. On va ici observer les produits formés en fonction de la nature de l'alcool utilisé.

On reprend les alcools de l'expérience précédente (butan-1-ol, butan-2-ol et 2-méthylbutan-2-ol). On prépare trois erlenmeyers de 100mL que l'on place dans un bain d'eau glacé. Dans chacun on verse 20mL d'eau distillée, une vingtaine de gouttes d'acide sulfurique concentré et une dizaine de gouttes d'alcool. On rajoute alors en plusieurs fois et avec précaution 15mL d'une solution de permanganate de potassium à 0,5 mol/L. L'oxydant étant versé en large excès, la réaction peut devenir violente et causer la destruction de la chaîne carbonée. Ceci explique les précautions prises.



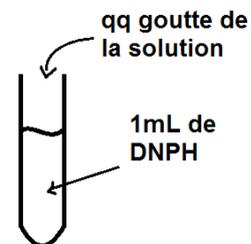
On laisse ensuite les mélanges sous agitations pendant plusieurs minutes. On constate que les solutions contenant les alcools primaire et secondaire se sont en partie décolorées. Cela indique qu'il y a effectivement eu oxydation, l'oxydant ayant été consommé. Ce n'est pas le cas pour l'alcool tertiaire.

On récupère 10mL de chacun des deux premiers mélanges réactionnels dans des tubes à essais. On y rajoute 5mL de cyclohexane. Celui-ci n'est pas miscible avec l'eau et va permettre d'extraire les produits organiques formés. En effet ses derniers sont peu solubles dans l'eau mais sont en quantité très faibles. On va ensuite pouvoir effectuer des tests sur les solutions obtenues.

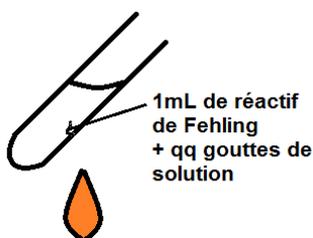


Test à la DNPH

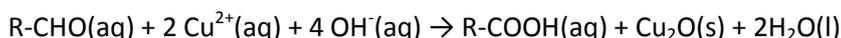
La 2,4-dinitrophénylhydrazine en solution réagit avec les groupes carbonyles C=O et forme un précipité jaune orangé de 2,4-dinitrophénylhydrazone. Il permet donc d'identifier la présence d'un aldéhyde, d'une cétone ou d'un acide carboxylique.



Test à la liqueur de Fehling



La liqueur de Fehling est une solution contenant des ions Cu^{2+} complexés en milieu basique (coloration bleue intense). En présence d'un aldéhyde et si l'on chauffe le mélange, il y a formation d'un précipité rouge brique de Cu_2O (cuivre I)



NB : Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction : le cuivre passe du degré +II à +I et l'aldéhyde est oxydé en acide carboxylique. Dans le cas d'une cétone, former un acide carboxylique nécessiterait de casser la chaîne carbonée. Le test ne fonctionne donc pas dans ce cas.

On peut dresser le bilan des tests ci-dessus pour les trois alcools :

	Alcool primaire	Alcool secondaire	Alcool tertiaire
décoloration de la solution	oui	oui	non
Test à la DNPH	positif	positif	/
Test à la liqueur de Fehling	négatif	négatif	/

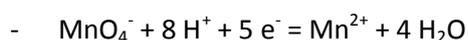
Alcool secondaire

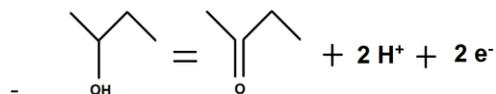
Au vu des résultats des tests, on déduit que la réaction d'oxydation de l'alcool a mené à la formation d'une cétone ou d'un acide carboxylique. La structure de la chaîne carbonée ne peut permettre l'obtention d'un acide carboxylique lors d'une oxydation ménagée. On déduit donc que l'oxydation d'un alcool secondaire conduit à la formation d'une cétone. Le carbone en alpha de la fonction alcool passe donc d'un degré d'oxydation 0 à +I.

La réaction qui a eu lieu met en jeu les couples $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et

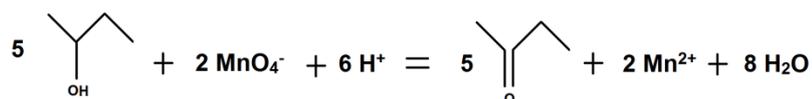


. On en déduit les





La réaction d'oxydation du butan-2-ol s'écrit alors :



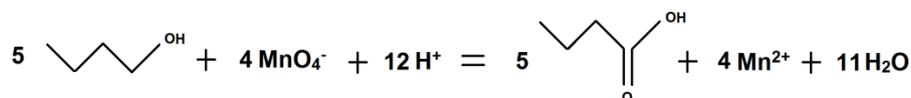
Alcool primaire

Pour l'alcool primaire, la structure de la chaîne carbonée élimine la possibilité d'avoir une cétone. Il s'agit donc d'un acide carboxylique qui s'est formé. Le carbone passe donc d'un degré d'oxydation -I à +I. En réalité la réaction passe par la formation d'un aldéhyde (C au degré 0). Cependant les ions permanganate sont introduits en très large excès et vont donc oxyder l'aldéhyde en acide carboxylique. Si on avait réalisé l'expérience avec l'oxydant dans des proportions proches de la stœchiométrie, la réaction aurait conduit à la formation d'aldéhyde en grande partie mais aussi d'acide. Le test à la liqueur de Fehling apparaîtrait alors positif.

Le couple oxydant/réducteur dont fait partie l'alcool est le suivant :



La réaction d'oxydation du butan-1-ol s'écrit alors



Alcool tertiaire

Dans le cas de cet alcool, on n'a pas constaté de réaction. En effet, dans les cas précédents, chaque oxydation s'est soldée par la perte d'un atome d'hydrogène pour le carbone en alpha du groupement hydroxyde. Ceci n'est pas possible pour un alcool tertiaire.

Conclusion

Comme nous avons pu le voir tout au long de ce montage, les alcools possèdent une réactivité très variée liée à leurs diverses propriétés (nucléophile, réducteur, ...). Ils ainsi sont très utilisés dans l'industrie pour fabriquer d'autres espèces (éther-oxyde, alcène, acides carboxylique, ester, ...) mais aussi comme solvants.

Les propriétés réductrices des alcools en font aussi de très bons combustibles. Ils réagissent avec le dioxygène selon une oxydation non ménagée. La chaîne carbonée est ainsi détruite et la réaction produit de l'eau et du dioxyde de carbone.

On peut aussi mentionner que le principe de fonctionnement des éthylotests repose sur une réaction d'oxydoréduction. L'éthanol contenu dans la respiration va réduire du dichromate de potassium. Le chrome passe d'un degré d'oxydation +VI (orange) à +III (vert).