ACCUEIL

Frédéric Elie on ResearchGate

Notions sur les alcools

Frédéric Élie

Copyright France.com

La reproduction des articles, images ou graphiques de ce site, pour usage collectif, y compris dans le cadre des études scolaires et supérieures, est INTERDITE. Seuls sont autorisés les extraits, pour exemple ou illustration, à la seule condition de mentionner clairement l'auteur et la référence de l'article.

« Si vous de dites rien à votre brouillon, votre brouillon ne vous dira rien ! »
Jacques Breuneval, mathématicien, professeur à l'université Aix-Marseille I, 1980

Abstract : Les alcools sont des composés organiques où un atome de carbone est lié à une fonction hydroxyle. Le radical portant le carbone concerné est souvent un alkyle, lui-même provenant d'un alcane. Ces groupements sont donc présentés dans cet article pour comprendre la fonction alcool. Selon que l'atome de carbone portant la fonction hydroxyle est lié à un, deux ou trois autres atomes de carbone contenus dans un radical, l'alcool est dit respectivement primaire, secondaire ou tertiaire. Cette classification est présentée succinctement, ce qui permet ensuite d'aborder la nomenclature des alcools. L'article termine par les propriétés physicochimiques des alcools et en particulier sur les mélanges azéotropiques dont l'un des composés est un alcool.

SOMMAIRE
1 – Définition
2 - Alcools primaires
3 - Alcools secondaires
4 - Alcools tertiaires
5 - Résumé sur la nomenclature des alcools
6 – Phénols
7 - Propriétés physico-chimiques des alcools
Références

1 - Définition ([1])

Un alcool est un composé organique dont un atome de carbone C est lié au groupement hydroxyle -OH. La formule générale, pour un mono-alcool, est donc R-OH où R est un radical organique. R est souvent un alkyle.

● Alkyle : il provient d'un alcane qui a perdu un atome d'hydrogène H. Les alkyles ne sont pas des groupes fonctionnels car ils sont instables même à température ambiante, et donc sont très peu réactifs.

● Alcane : c'est un hydrocarbure saturé, constitué uniquement d'atomes de carbone C et d'hydrogène H, reliés par des liaisons simples, et où les C sont liés à un nombre maximal d'atomes H (saturation).

Pour comprendre les alcools, il est utile de décrire les alcanes et les alkyles qui en dérivent.

► ***Alcanes*** : les alcanes sont soit cycliques, soit non cycliques.

● ***Alcanes non cycliques*** : Puisque la molécule hydrocarbure est saturée, la formule brute des alcanes non cycliques est :

$$C_nH_{2n+2}\ (n = 1, 2, 3...)$$

Pour chaque valeur du nombre de carbone n, chaque atome de carbone est bien lié à 4 atomes d'hydrogène H, qui est le nombre de liaisons maximum.

La nomenclature des alcanes est formée d'une désignation du nombre d'atomes C, n, de la chaîne carbonée principale, suivie du suffixe -ane (tableau 1) :

1 voir par exemple références [1],[2]

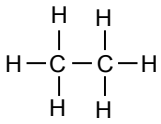
n : nombre d'atomes C de la chaîne carbonée principale	radical	alcane correspondant et formule brute
n = 1	méth-	Méthane CH_4
n = 2	éth-	Éthane C_2H_6
n = 3	prop-	Propane C_3H_8
n = 4	but-	Butane C_4H_{10}
n = 5	pent-	Pentane C_5H_{12}
n = 6	hex-	Hexane C_6H_{14}
n = 7	hept-	Heptane C_7H_{16}
n = 8	oct-	Octane C_8H_{18}
n = 9	non-	Nonane C_9H_{20}
n = 10	déc-	Décane $C_{10}H_{22}$

tableau 1 – premiers alcanes non cycliques

Les alcanes non cycliques sont soit linéaires, soit ramifiés :

■ ***Alcanes linéaires*** : ce sont des chaînes, dites aliphatiques, de formule brute :

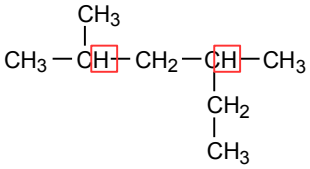
$$CH_3 – (CH_2)_p – CH_3 \quad (p = 0, 1, 2, 3...)$$



où $-CH_3$ est le groupe méthyle ; cette formule est bien conforme à celle générale des alcanes non cycliques avec n = p + 2. Exemple : éthane (p = 0, n = 2) de formule semi-développée CH_3-CH_3 (deux groupes méthyle), formule développée :

■ ***Alcanes ramifiés*** : un atome H de l'alcane linéaire est remplacé par un groupe méthyle $-CH_3$, ou par un groupe éthyle $-CH_2-CH_3$, ou tout autre groupe alkyle.

Exemple : à partir du pentane, de formule semi-développée CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 (p = 3), on obtient le 2,4-diméthylhexane où 2 atomes H sont remplacés par les groupes méthyle et éthyle :



● ***Alcanes cycliques*** : les atomes C sont liés par des liaisons simples formant un cycle ; formule brute générale :

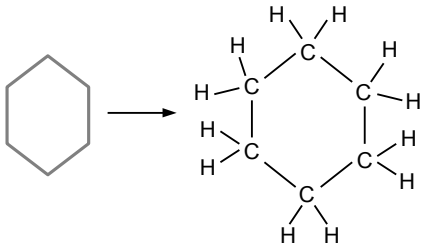
$$C_nH_{2n} \quad (n = 3, 4,...)$$

Leur nomenclature est formée du préfixe cyclo- suivi du nom de l'alcane linéaire de même n (tableau 2) :

n, nombre d'atomes de carbone	Alcane cyclique, et formule brute
n = 3	Cyclopropane : C_3H_6
n = 4	Cyclobutane : C_4H_8
n = 5	Cyclopentane : C_5H_{10}
n = 6	Cyclohexane : C_6H_{12}
n = 7	Cycloheptane : C_7H_{14}
n = 8	Cyclooctane : C_8H_{16}
n = 9	Cyclononane : C_9H_{18}
n = 10	Cyclodécane : $C_{10}H_{20}$

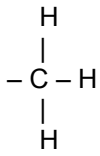
tableau 2 : premiers alcanes cycliques

Souvent, seul le cycle est représenté, et en formule semi-développée 2D tous les atomes sont mentionnés ; exemple du cyclohexane C_6H_{12} :



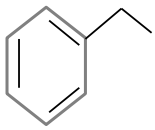
► ***Alkyles*** : un atome d'hydrogène H d'un alcane est absent. La nomenclature des alkyles indique alors l'alcane concerné avec le suffixe -yle :

méthane → méth + yle = méthyle, groupe $-CH_3$:



éthane → éth + yle = éthyle, groupe $-C_2H_5$ (brute), $-CH_2-CH_3$ (semi-développée)
propane → prop + yle = propyle, groupe $-C_3H_7$
butane → but + yle = butyle, groupe $-C_4H_9$
pentane → pent + yle = pentyle, groupe $-C_5H_{11}$
hexane → hex + yle = hexyle, groupe $-C_6H_{13}$
heptane → hept + yle = heptyle, groupe $-C_7H_{15}$
octane → oct + yle = octyle, groupe C_8H_{17}
nonane → non + yle = nonyle, groupe C_9H_{19}
décane → déc + yle = décyle, groupe $-C_{10}H_{21}$
undécane → undéc + yle = undécyle $-C_{11}H_{23}$
dodécane → dodéc + yle = dodécyle, groupe $-C_{12}H_{25}$

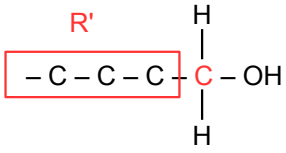
Exemple : éthylbenzène $C_6H_5-C_2H_5$, où un H de C_6H_6 (benzène) est remplacé par le groupe éthyle $-C_2H_5$:



2 - Alcools primaires

L'atome de carbone C portant le groupe hydroxyle -OH est lié à un seul atome de carbone C d'un radical organique R' et à deux ou plus atomes H :

R' – CH_2 – OH , en formule développée :



où R' est C_nH_{2n+1}.
Exemple : si R' – CH_2 – est le radical alkyle dérivé de l'éthane, c'est-à-dire l'éthyle $CH_3 – CH_2$ (donc R' est CH_3) alors l'alcool primaire est l'éthanol :

$$CH_3 – CH_2 – OH$$

La nomenclature est formée à partir du nom de l'alcane où le « e » terminal est remplacé par « -ol » : éthane → éthan + ol = éthanol.
S'il y a plusieurs atomes C susceptibles de porter le groupe hydroxyle, dans la nomenclature on précise le numéro de l'atome C qui le porte ; exemple : l'alcool qui dérive de l'alcane butane, dont le carbone n°2 est lié au groupe hydroxyle, est le butan-2-ol :

$$CH_3 – \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} – CH_2 – CH_3$$

Le tableau 3 donne la liste des six premiers alcools primaires avec leurs formules développées :

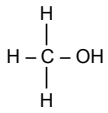
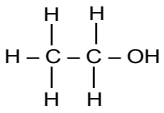
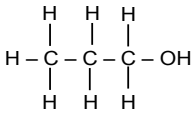
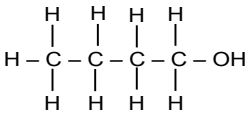
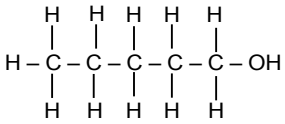
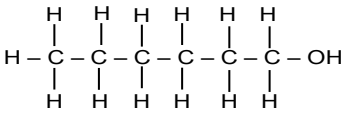
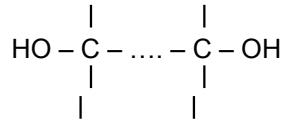
Alcool primaire	Formule développée	Solubilité dans l'eau	Solubilité dans le benzène
méthanol		**Très soluble**	**Très peu soluble**
éthanol			
propan-1-ol			
butan-1-ol			
pentan-1-ol			
hexan-1-ol		**Très peu soluble**	**Très soluble**

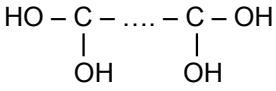
tableau 3 : premiers alcools primaires, et leur solubilité dans l'eau et le benzène

Les alcools primaires sont de deux sortes, selon le nombre de groupes hydroxyle :

- Monoalcools : ils possèdent 1 seul groupe hydroxyle -OH
- Polyalcools : ils possèdent plus d'un groupe -OH. Leurs positions sont indiquées avant le suffixe « -ol », par un terme multiplicatif « di- », « tri- », « tétra- ».

Par exemple :

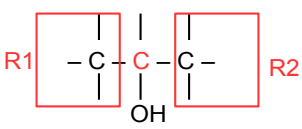
diols (deux groupes -OH) : 

tétraols (4 groupes -OH) : 

exemple : le 1,3-propanediol HO – CH_2 – CH_2 – CH_2 – OH (les atomes C n°1 et 3 portent -OH).

3 - Alcools secondaires

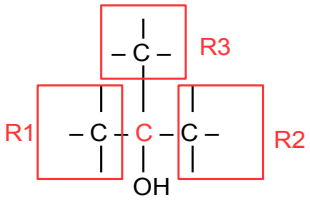
L'atome de carbone C qui porte le groupe hydroxyle -OH est lié à un atome H et à 2 atomes C de deux radicaux organiques R_1, R_2 :



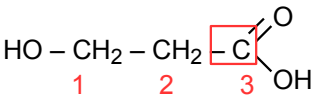
dont la formule brute est $(C_nH_{2n+1})_2$ CH – OH.

4 - Alcools tertiaires

L'atome C portant le groupe hydroxyle -OH est lié à 3 atomes C de trois radicaux organiques R_1, R_2, R_3 :

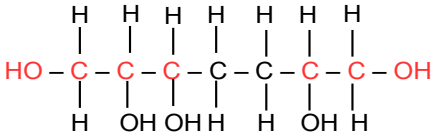


Lorsque, dans une molécule organique, l'alcool n'est pas une fonction principale (présence d'autres fonctions) la désignation est formée par le préfixe « hydroxy- » suivi du numéro d'atome C auquel est lié le groupe hydroxyle. Exemple : alcool 3-hydroxy-propanoïque, où l'atome C n°3 est lié à -OH, le radical d'où il dérive étant le propane :



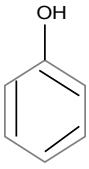
5 - Résumé sur la nomenclature des alcools

Exemple où l'hydrocarbure d'origine est : heptane, 5 groupes -OH portés par les atomes de carbone C n°1, 2, 3, 6, 7 : « pent- », ce qui donne heptan-1,2,3,6,7-pentol :

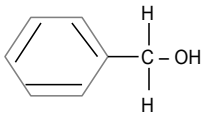


6 – Phénols

Bien qu'ils vérifient la formule brute des alcools, ils forment une classe différente (référence [3]) parce que l'atome de carbone qui porte la fonction hydroxyle -OH appartient au radical R qui est un cycle benzénique, ce qui leur confère des propriétés chimiques très différentes de celles des alcools.
Exemple :



est un phénol



Alcool benzylique : c'est un alcool car -OH est hors du cycle

7 - Propriétés physico-chimiques des alcools

(voir par exemple réf. [2])

► ***Solubilité, mélange azéotrope*** : la molécule d'alcool présente une polarité, principalement due au groupe hydroxyle -OH, qui lui permet d'avoir des liaisons par ponts hydrogène (réf. [4]) avec les molécules d'eau et d'autres alcools. Il s'ensuit que les alcools sont d'autant plus facilement solubles dans l'eau et les alcools que :

- la chaîne carbonée est courte (faible masse moléculaire),
- le nombre de groupes -OH est grand,
- la chaîne carbonée est non linéaire (ramifications).

Les alcools facilement solubles dans l'eau sont peu ou pas solubles dans le benzène, et inversement.
Le mélange des alcools solubles avec l'eau donne un liquide de volume plus petit que la somme des volumes initiaux (figure 1a), et bout à une température inférieure à celle de l'alcool seul (propriété d'azéotrope)([2]). Par exemple, la fraction molaire de l'éthanol, dans le mélange avec l'eau, pour laquelle l'ébullition a lieu est x_A = 0,89 environ, et la température d'ébullition sous 1 atm est T_A = 78,2°C ; en ce point

2 Voir par exemple références [7],[8].

la courbe d'ébullition T(x) rejoint la courbe de rosée T'(x), et correspond au minimum de ces deux courbes (azéotrope positif) (figure 1b).

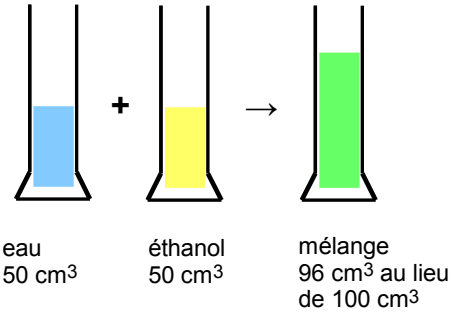
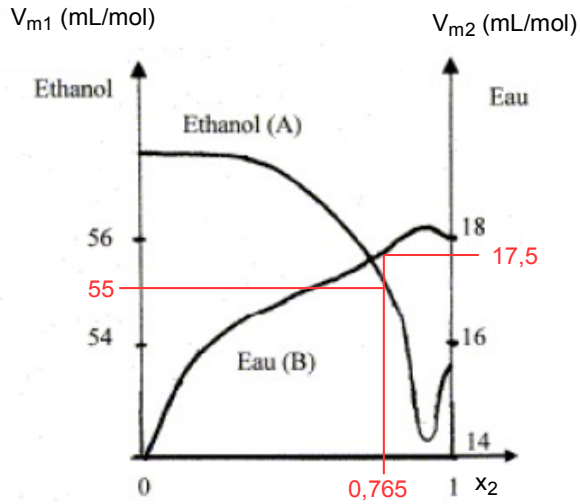


figure 1a : contraction de volume du mélange eau + éthanol



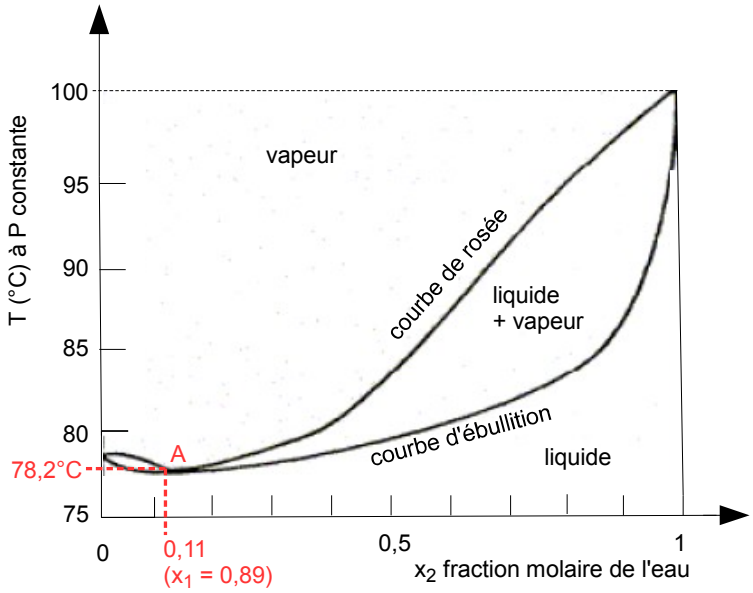


figure 1b : courbes de rosée et d'ébullition du mélange éthanol + eau, et point azéotrope A

Ces effets sont la conséquence du fait que le mélange alcool et eau n'est pas un mélange idéal : dans un mélange idéal les interactions entre molécules d'espèces différentes sont supposées demeurer identiques ; cette approximation est valable lorsque les molécules ont des structures voisines (par exemple O_2 et N_2), mais en général, ce n'est pas le cas. Dans un mélange idéal, le volume total du mélange V est la somme des volumes initiaux des espèces V_1 et V_2 : $V = V_1 + V_2$, et si leur quantité est représentée par leurs nombres de moles $n_1 = m_1/M_1$, $n_2 = m_2/M_2$ (où m_k masse de l'espèce n°k et M_k sa masse molaire), alors V est égal à :

$$V = n_1 V_{m1} + n_2 V_{m2}$$

où $V_{mk} = V_k/n_k$ est le volume molaire de l'espèce n°k. Le volume molaire du mélange est $V_m = V/n$, où le nombre de moles total est $n = n_1 + n_2$.
En l'exprimant en fonction des fractions molaires $x_1 = n_1/n$ et $x_2 = n_2/n$, avec $x_1 + x_2 = 1$, la courbe du volume molaire du mélange en fonction de la fraction molaire de l'une des espèces, disons x_2, est une droite :

$$V_m(x_2) = V_{m1} + x_2 (V_{m1} - V_{m2})$$

Dans un mélange non idéal, les forces intermoléculaires entre les espèces (1) et (2) conduisent à un volume total V différent de la somme $V_1 + V_2$ des volumes initiaux. Ceux-ci, à chaque évolution des fractions molaires, par exemple x_2, varient avec x_2 et s'écartent de leurs valeurs initiales. Le volume molaire du mélange fait donc intervenir non pas V_{m1} et V_{m2} supposés constants, mais $V_{m1}(x_2)$ et $V_{m2}(x_2)$, appelés volumes molaires partiels des espèces (1) et (2) : la courbe $V_m(x_2)$ n'est plus une droite. Pour déterminer le

volume final V du mélange non idéal, il faut donc, pour une fraction molaire x_2 donnée, utiliser les valeurs de $V_{m1}(x_2)$ et $V_{m2}(x_2)$ qui lui correspondent et qui, dans le cas du mélange éthanol + eau, sont données par les courbes de la figure 1a, et l'on obtient :

$$V(x_2) = n_1 V_{m1}(x_2) + n_2 V_{m2}(x_2)$$

Exemple : comme indiqué à la figure 1a, le mélange de V_1 = 50 mL d'éthanol et de V_2 = 50 mL d'eau ne donne pas un volume final de 100 mL mais égal à 96 mL. En effet, connaissant les masses volumiques et les masses molaires de ces espèces, ρ_1 = 0,785 g/mL (éthanol), ρ_2 = 1 g/mL (eau), M_1 = 46 g/mol (éthanol), M_2 = 18 g/mol (eau), les masses employées sont $m_1 = \rho_1 V_1$ = 0,785 x 50 = 39,25 g d'éthanol, $m_2 = \rho_2 V_2$ = 1 x 50 = 50 g d'eau, d'où les nombres de moles : $n_1 = m_1/M_1$ = 39,25/46 = 0,853, $n_2 = m_2/M_2$ = 50/18 = 2,78, avec $n = n_1 + n_2$ = 3,633 moles contenues dans le mélange. D'où les fractions molaires : $x_1 = n_1/n$ = 0,853/3,633 = 0,235 (éthanol) et $x_2 = n_2/n$ = 2,78/3,633 = 0,765 (eau). Sur les courbes de la figure 1a, cette valeur de x_2 = 0,765 correspond, sur la courbe $V_{m1}(x_2)$ de l'éthanol à V_{m1} = 55 mL/mol, et sur la courbe $V_{m2}(x_2)$ de l'eau à V_{m2} = 17,6 mL/mol, que l'on remplace dans l'expression $V(x_2)$ donnée ci-dessus :

$$V = 0{,}853 \times 55 + 2{,}78 \times 17{,}6 = 96 \text{ mL}$$

Le tableau 4 présente quelques points azéotropes de mélanges où l'un des solvants est un alcool indicé par (1), l'autre solvant étant indicé par (2).
Pour chaque solvant il est indiqué :

- sa masse molaire M_k (k = 1,2) en g/mol
- sa température d'ébullition à l'état pur, sous 1 atm : $T_{éb}(k)$, en °C

au point azéotrope :

- sa fraction molaire, ou pourcentage molaire, $x_k(A)$, en %
- sa fraction massique, ou pourcentage en masse, $w_k(A)$, en %
- la température d'ébullition du mélange, sous 1 atm, $T_{éb}(A)$, qui est soit supérieure à celles des constituants seuls (azéotrope négatif), soit inférieure (azéotrope positif).

Puisque les fractions molaires et les fractions massiques sont :

$$x_1=\frac{n_1}{n_1+n_2} \quad , \quad x_2=\frac{n_2}{n_1+n_2} \quad , \quad w_1=\frac{m_1}{m_1+m_2} \quad , \quad w_1=\frac{m_1}{m_1+m_2} \quad , \quad x_1+x_2=1 \quad , \quad w_1+w_2=1$$

et que : $n_1=\frac{m_1}{M_1}$, $n_2=\frac{m_2}{M_2}$, on a les correspondances entre x_k et w_k :

- lorsque w_1 est donnée : $x_1=w_1\frac{M_2}{M_1}\frac{1}{1+\left(\frac{M_2}{M_1}-1\right)w_1}$ ou : $x_2=\frac{1-w_1}{1+\left(\frac{M_2}{M_1}-1\right)w_1}$
- lorsque x_1 est donnée : $w_1=x_1\frac{M_1}{M_2}\frac{1}{1+\left(\frac{M_1}{M_2}-1\right)x_1}$ ou : $w_2=\frac{1-x_1}{1+\left(\frac{M_1}{M_2}-1\right)x_1}$

et de même lorsque w_2 ou x_2 sont données, les indices 1 et 2 permutent dans les relations ci-dessus.
Dans ces relations, xk et wk ne sont pas exprimées en pourcentage. Or les tables donnent très souvent les proportions en pourcentages, il faut alors, dans les relations ci-dessus tenir compte que :

$$x_k = n_k/n = x_k(\%)/100, \text{ ou : } w_k = m_k/m = w_k(\%)/100$$

Solvant (1)			Solvant (2)			azéotrope (A)				
Désignation (1)	M1 (g/mol)	Téb(1) (°C)	Désignation (2)	M2 (g/mol)	Téb(2) (°C)	x1 (%)	w1 (%)	x2 (%)	w2 (%)	Téb(A) (°C)
méthanol (alcool méthylique) CH_3OH	32,04	64,7	benzène C_6H_6	78,11	81,1	61,41	39,49	38,59	60,51	58,30

Solvant (1)			Solvant (2)			azéotrope (A)				
Désignation (1)	M1 (g/mol)	Téb(1) (°C)	Désignation (2)	M2 (g/mol)	Téb(2) (°C)	x1 (%)	w1 (%)	x2 (%)	w2 (%)	Téb(A) (°C)
méthanol (alcool méthylique) CH_3OH	32,04	64,7	tétrachloro méthane CCl_4	153,82	76,7	55,47	20,60	44,53	79,40	55,70
méthanol (alcool méthylique) CH_3OH	32,04	64,7	acétone C_3H_6O	58,08	56,05	19,82	12,00	80,18	88,00	55,70
éthanol (alcool éthylique) CH_3-CH_2-OH	46,07	78,3	eau H_2O	18	100	95,60	98,23	4,40	1,77	78,17
éthanol (alcool éthylique) CH_3-CH_2-OH	46,07	78,3	benzène C_6H_6	78,11	81,1	44,83	32,40	55,17	67,60	67,80
éthanol (alcool éthylique) CH_3-CH_2-OH	46,07	78,3	toluène C_7H_8	92,138	110,6	80,95	68,00	19,05	32,00	76,70
éthanol (alcool éthylique) CH_3-CH_2-OH	46,07	78,3	cyclohexane C_6H_{12}	84,16	80,75	44,50	30,50	55,50	69,50	64,90
éthanol (alcool éthylique) CH_3-CH_2-OH	46,07	78,3	heptane C_7H_{16}	100,2	98,4	66,75	48,00	33,25	52,00	72,00
propanol C_3H_7OH	60,1	97,2	eau H_2O	18	100	43,29	71,82	56,71	28,18	88,10
propanol C_3H_7OH	60,1	97,2	toluène C_7H_8	92,138	110,6	59,56	49,00	40,44	51,00	92,60
propanol C_3H_7OH	60,1	97,2	tétrachloro méthane CCl_4	153,82	76,7	24,97	11,51	75,03	88,49	72,80
propanol C_3H_7OH	60,1	97,2	benzène C_6H_6	78,11	81,1	20,91	16,90	79,09	83,10	77,10
butan-1-ol (isomère butanol) CH_3-$(CH_2)_3$-OH	74,12	117	cyclohexane C_6H_{12}	84,16	80,75	11,20	10,00	88,80	90,00	79,80
butan-1-ol (isomère butanol) CH_3-$(CH_2)_3$-OH	74,12	117	toluène C_7H_8	92,138	110,6	31,50	27,00	68,50	73,00	105,60

Solvant (1)			Solvant (2)			azéotrope (A)				
Désignation (1)	M1 (g/mol)	Téb(1) (°C)	Désignation (2)	M2 (g/mol)	Téb(2) (°C)	x1 (%)	w1 (%)	x2 (%)	w2 (%)	Téb(A) (°C)
butan-1-ol (isomère butanol) CH_3-$(CH_2)_3$-OH	74,12	117	octane C_8H_{18}	114,23	125,67	60,65	50,00	39,35	50,00	110,20
butan-2-ol (isomère du butanol) C_4H_9OH	74,12	99,5	eau H_2O	18	100	34,04	68,00	65,96	32,00	88,50
butan-2-ol (isomère du butanol) C_4H_9OH	74,12	99,5	benzène C_6H_6	78,11	81,1	16,72	16,00	83,28	84,00	78,80
butan-2-ol (isomère du butanol) C_4H_9OH	74,12	99,5	cyclohexane C_6H_{12}	84,16	80,75	20,00	18,00	80,00	82,00	76,00
butan-2-ol (isomère du butanol) C_4H_9OH	74,12	99,5	toluène C_7H_8	92,138	110,6	60,30	55,00	39,70	45,00	95,30
cyclopentanol $C_5H_{10}O$	86,13	140,9	eau H_2O	18	100	13,14	41,99	86,86	58,01	96,30
cyclohexanol $C_6H_{11}OH$	100,16	161	eau H_2O	18	100	4,30	20,00	95,70	80,00	97,80
cyclohexanol $C_6H_{11}OH$	100,16	161	orthoxylène (1,2-diméthyl-benzène) C_8H_{10}	106,16	144,43	14,70	14,00	85,30	86,00	143,00
cyclohexanol $C_6H_{11}OH$	100,16	161	Orthochloro toluène $C_7H_7Cl(C_6H_4ClCH_3)$	126,59	159	43,70	38,00	56,30	62,00	155,50
propan-2-ol (alcool isopropylique) C_3H_8O	60,095	82,5	eau H_2O	18	100	68,33	87,81	31,67	12,19	80,40

tableau 4 : quelques mélanges azéotropes dont l'un des composants est un alcool

► ***Ébullition des alcools*** : la température d'ébullition des alcools est élevée si :

● Les molécules possèdent un grand nombre de fonctions alcool. La température d'ébullition de l'alcool est supérieure à celle de l'hydrocarbure d'où dérive l'alcool. Exemple : sous 1 atm, l'hexanol ($C_6H_{14}O$) bout à 157°C, tandis que l'hexane (C_6H_{14}), dont il dérive bout à 68,7°C.

● La chaîne carbonée est longue. Exemple : le butan-1-ol (formule brute $C_4H_{10}O$) bout à 118°C (sous 1 atm), tandis que l'éthanol bout à 78,3°C.

● La chaîne carbonée est linéaire. En effet, la surface de la molécule en interaction par les forces de Van der Waals en est d'autant plus importante. Exemple : le pentan-1-ol (formule semi-développée CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH), qui possède une chaîne carbonée linéaire de 5 atomes C, bout à 138°C, tandis que

l'éthanol CH_3-CH_2OH dont la chaîne carbonée est de 2 atomes C, bout à 78,3°C.
Le groupement hydroxyle -OH des alcools détermine leurs différents modes de réactions :

► ***Déshydratation des alcools*** :

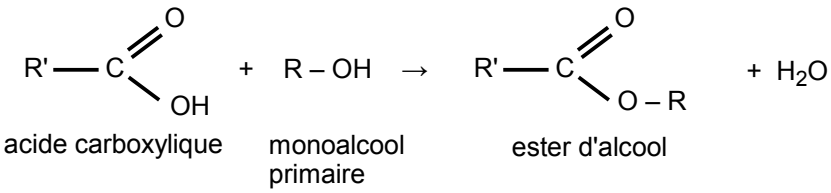
● Avec un catalyseur ou un acide, et à température élevée, on obtient un alcène. Exemple : la déshydratation de l'éthanol avec un acide, à 400°C donne l'éthène :

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH \rightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

● Avec un acide, et à température modérée, on obtient un étheroxyde. Exemple : la déshydratation du méthanol en présence d'acide sulfurique H_2SO_4 concentré donne l'éther méthylique (appelé couramment « éther ») :

$$2\ CH_3\text{-}OH \rightarrow CH_3\text{-}O\text{-}CH_3 + H_2O$$

► ***Réactions des alcools avec les acides carboxyliques*** : elles donnent des esters d'alcool :



acide carboxylique — monoalcool primaire — ester d'alcool

► ***Comportement acide des alcools*** : le groupe -OH étant fortement polaire peut céder un proton H^+, mais les alcools restent des acides faibles : leurs pK_A sont élevés, à environ 16 à 18 (réf. [5]) :

$$R\text{-}OH + B^- \rightarrow R\text{-}O^- + BH$$

Certains alcools expriment leur caractère acide dans des solutions basiques non aqueuses (comme l'ammoniaque). La réaction donne alors une base conjuguée d'alcool formée d'un ion alcoolate, ou alkoxyde.

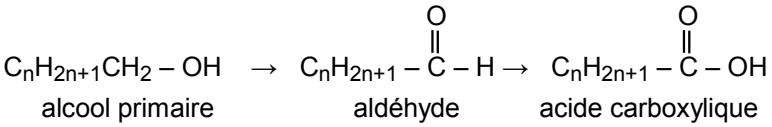
► ***Comportement basique des alcools*** : en milieu acide un proton peut se fixer sur l'oxygène de la molécule d'alcool :

$$R\text{-}OH + H+ \rightarrow R\text{-}O\text{-}H \rightarrow R^+ + H_2O$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\quad H$$

Exemple : avec l'acide chlorhydrique on a : $R\text{-}OH + HCl \leftrightarrow R\text{-}Cl + H_2O$

Un alcool peut donc exprimer un caractère basique : accepteur de protons. Et il peut aussi se comporter comme un acide, certes très faible : il a donc un caractère amphiprotique en milieu non neutre.

► ***Oxydation des alcools*** : l'oxydation d'un alcool primaire donne un aldéhyde puis un acide carboxylique et de l'eau (réf. [6]) :



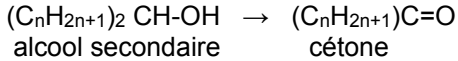
alcool primaire — aldéhyde — acide carboxylique

Exemple :

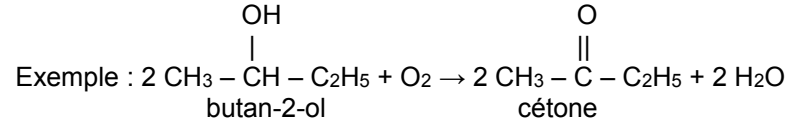
$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH + O_2 \rightarrow CH_3\text{-}COOH + H_2O$$

éthanol — acide carboxylique

L'oxydation d'un alcool secondaire (ou déshydrogénation) donne un cétone :



alcool secondaire — cétone



butan-2-ol — cétone

L'oxydation des alcools tertiaires est beaucoup plus difficile et conduit souvent à la rupture de la chaîne carbonée en donnant des acides carboxyliques.

► ***Décomposition des alcools en phase vapeur*** : elle suit deux réactions différentes, dont l'une ou l'autre est prépondérante selon la valeur de leurs constantes de vitesse de réaction, lesquelles ne dépendent que de la température ([3]). Par exemple, la décomposition de l'éthanol par pyrolyse en phase vapeur se produit selon les deux réactions suivantes :

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 \text{ (éthylène)} + H_2O \qquad (1)$$
$$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO \text{ (acétaldéhyde ou éthanal)} + H_2 \qquad (2)$$

Ces réactions ont pour constantes de vitesse respectives $K_1(T)$ et $K_2(T)$; on obtient $K_1 > K_2$ selon la température de la pyrolyse et les catalyseurs employés, dans ce cas c'est l'éthylène qui est le produit principal ; dans le cas inverse, on obtient l'acétaldéhyde avec dégagement d'hydrogène.

► ***Réaction des alcools avec les métaux*** : les métaux alcalins (électropositifs) peuvent produire la rupture de la liaison -OH de l'alcool. Par exemple, pour le méthanol et l'éthanol, la réaction avec le sodium ou le potassium donne un alcoolate et un dégagement d'hydrogène :

$$2\ \text{R-OH (liquide)} + 2\ \text{Na (solide)} \rightarrow 2\ \text{R-ONa (alcoolate de sodium)} + H_2\uparrow$$

Pour les alcools de grande masse molaire, ces réactions sont moins vives.

Les alcools peuvent être produits avec diverses techniques, dont la fermentation alcoolique pour certains alcools. Par exemple, l'obtention de l'éthanol à partir du glucose s'effectue par une succession de réactions, avec dégagement de dioxyde de carbone :

$$\underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow 2\ \underset{\text{éthanol}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH} + 2\ CO_2$$

Références

[1] Louis Rougeot : *Les alcools*. Presses Universitaires de France, coll. « Que sais-je ? » n°1446, 1971

[2] G. Dupuis : *Les alcools. Cours de chimie organique*. Lycée Faidherbe de Lille, mai 2014, lien : https://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/alcools.htm

[3] Frédéric Élie : *Phénols et polyphénols*. Site http://fred.elie.free.fr, décembre 2022

[4] Frédéric Élie : *Liaison hydrogène et autres liaisons chimiques*. Site http://fred.elie.free.fr, août 2004

[5] Frédéric Élie : *Acides et indicateurs, le chou rouge comme indicateur d'acidité*. Site http://fred.elie.free.fr, 27 février 2004

[6] Frédéric Élie : *Détection de l'alcool par le permanganate de potassium*. Site http://fred.elie.free.fr, janvier 2011

[7] P. W. Atkins : *Physical chemistry*. Oxford University Press, 1990

[8] Jean-Pierre Faroux, Jacques Renault : *Thermodynamique*. Dunod 1996

3 La ***constante de vitesse d'une réaction*** aA + bB +... → a'A' + b'B' +... est la constante K qui intervient dans la vitesse de disparition du composé A exprimée par : $v(A) = - d[A]/dt = K(T)[A]^p[B]^q...$, où les concentrations molaires sont [A], [B], … (nombre de moles des composé A, B... par volume total, en mol/L), les exposants p, q… sont les ordres partiels, généralement différents des coefficients stœchiométriques moléculaires a, b,… de la réaction ; K(T) varie avec la température du système. chimique.