Bài 54

ANCOL : TÍNH CHẤT HOÁ HỌC, ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

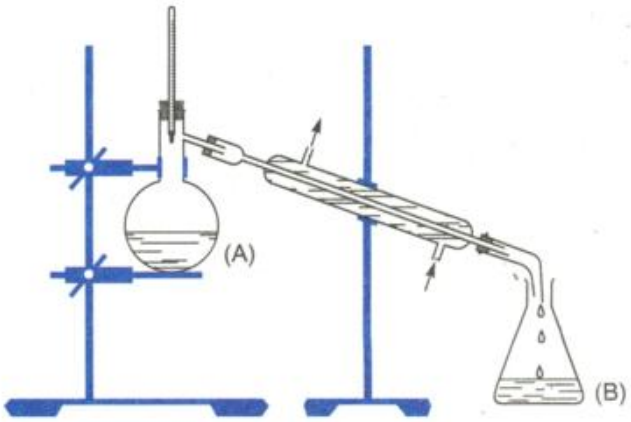
- Biết phản ứng thế, phản ứng tách và phản ứng oxi hoá của ancol.
- Biết phương pháp điều chế và ứng dụng của ancol.

I - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

1. Phản ứng thế H của nhóm OH ancol

a) Phản ứng chung của ancol

Thực nghiệm : Cho Na tác dụng với etanol dư (bình A không cần đun nóng), phản ứng xảy ra êm dịu (không mãnh liệt như với nước). Chưng cất đuổi hết etanol dư, trong bình còn lại chất rắn là natri etylat :



Hình 8.5. Thí nghiệm về sự tạo thành và thuỷ phân natri etylat

$$C_2H_5OH + Na \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + C_2H_5ONa$$

natri etylat

Cho nước vào bình A, chất rắn tan hết. Dung dịch thu được làm hồng phenolphtalein. Chưng cất thì lại thu được etanol (ở bình B) và NaOH (ở bình A) :

$$C_2H_5ONa + HOH \rightarrow C_2H_5OH + NaOH$$

- Ancol tác dụng với kim loại kiềm tạo ra ancolat và giải phóng hiđro :

$$RO{-}H + Na \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + RO{-}Na$$

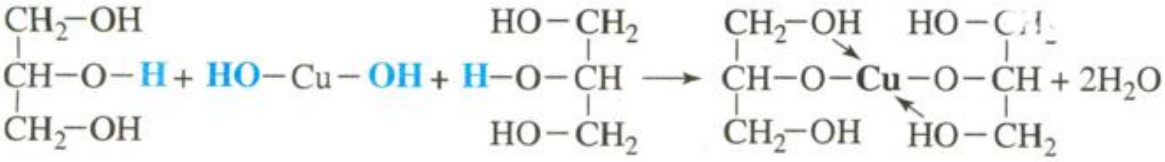
natri ancolat

- Ancol hầu như không phản ứng được với NaOH, mà ngược lại, natri ancolat bị thuỷ phân hoàn toàn :

$$RO{-}Na + H{-}OH \rightarrow RO{-}H + NaOH$$

b) Phản ứng riêng của glixerol

Glixerol hoà tan được $Cu(OH)_2$ tạo thành phức chất tan, màu xanh lam

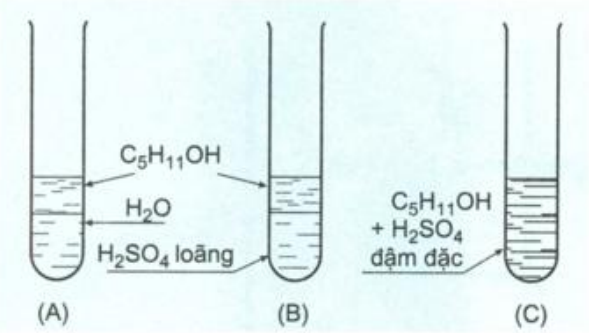


đồng(II) glixerat, *màu xanh lam*

Phản ứng này được dùng để nhận biết glixerol và các poliancol mà các nhóm OH đính với những nguyên tử C cạnh nhau, chẳng hạn như etylen glicol.

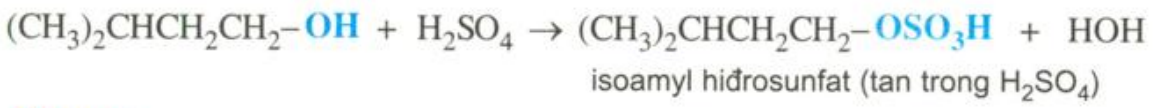
2. Phản ứng thế nhóm OH ancol

a) Phản ứng với axit



Kết quả thực nghiệm cho thấy :

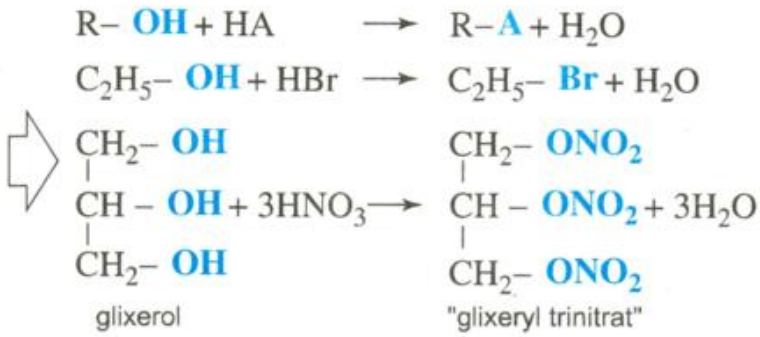
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$ (ancol isoamylic), hầu như không tan trong nước, không tác dụng với axit loãng, lạnh nhưng tan trong H_2SO_4 đậm đặc.



isoamyl hiđrosunfat (tan trong H_2SO_4)

Nhận xét

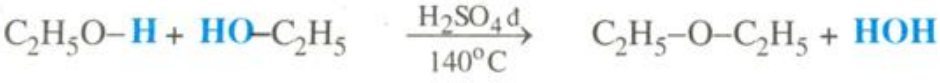
Ancol tác dụng với các axit mạnh như axit sunfuric đậm đặc lạnh, axit nitric đậm đặc, axit halogenhiđric bốc khói. Nhóm OH ancol bị thế bởi gốc axit (A).



glixerol — "glixeryl trinitrat"

b) Phản ứng với ancol

Đun etanol với H_2SO_4 đặc ở 140°C, cứ 2 phân tử ancol tách 1 phân tử nước tạo thành 1 phân tử đietyl *ete*. (Thực chất đây là phản ứng thế nhóm OH bằng OC_2H_5).



3. Phản ứng tách nước

Khi đun với H_2SO_4 đặc ở 170°C, cứ mỗi phân tử ancol tách 1 phân tử nước, tạo thành 1 phân tử *anken*.

Hướng của phản ứng tách nước nội phân tử tuân theo quy tắc *Zai-xép* :

$$\underset{\underset{H}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} \xrightarrow[170^oC]{H_2SO_4\,đ} CH_2=CH_2 + H-OH$$

Nhóm OH ưu tiên tách ra cùng với H ở nguyên tử C bậc cao hơn bên cạnh để tạo thành liên kết đôi C = C.

Thí dụ :

$$\overset{I}{H_2C}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\overset{II}{\underset{\underset{H}{|}}{CH}}-CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4đ,\ t^o} \underset{\text{but-2-en (Sản phẩm chính)}}{CH_3CH=CHCH_3} + \underset{\text{but-1-en (Sản phẩm phụ)}}{CH_2=CHCH_2CH_3}$$

4. Phản ứng oxi hoá

- Ancol bậc I bị oxi hoá nhẹ thành anđehit.

$$R-CH_2-OH + CuO \xrightarrow{t^o} \underset{\text{anđehit}}{R-CH=O} + Cu + H_2O$$

- Ancol bậc II bị oxi hoá nhẹ thành xeton.

$$R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-R' + CuO \xrightarrow{t^o} \underset{\text{xeton}}{R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'} + Cu + H_2O$$

- Ancol bậc III bị oxi hoá mạnh thì gãy mạch cacbon.

- Ancol cháy tạo thành CO_2, H_2O và toả nhiệt.

$$C_nH_{2n+1}OH + \frac{3n}{2}O_2 \xrightarrow{t^o} nCO_2 + (n+1)\,H_2O$$

II - ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

1. Điều chế

a) Điều chế etanol trong công nghiệp

- Hiđrat hoá etilen xúc tác axit.

$$CH_2=CH_2 + HOH \xrightarrow{H_2SO_4,\ 300^oC} CH_3CH_2OH$$

- Lên men tinh bột.

$$\underset{\text{tinh bột}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + nH_2O \xrightarrow{enzim} \underset{\text{glucozơ}}{nC_6H_{12}O_6}$$

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{enzim} 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow$$

b) Điều chế metanol trong công nghiệp

Metanol được sản xuất từ metan theo hai cách sau :

- $CH_4 + H_2O \xrightarrow{t^o, xt} CO + 3H_2$

  $CO + 2H_2 \xrightarrow{xt, t^o, p} CH_3OH$

- $2CH_4 + O_2 \xrightarrow{xt, t^o, p} 2CH_3 - OH$

2. Ứng dụng

a) Ứng dụng của etanol

Etanol là ancol được sử dụng nhiều nhất.

- Etanol được dùng làm nguyên liệu để sản xuất các hợp chất khác như đietyl ete, axit axetic, etyl axetat,...
- Một phần lớn etanol được dùng làm dung môi để pha chế vecni, dược phẩm, nước hoa,...
- Etanol còn được dùng làm nhiên liệu : dùng cho đèn cồn trong phòng thí nghiệm, dùng thay xăng làm nhiên liệu cho động cơ đốt trong.
- Để chế các loại rượu uống nói riêng hoặc các đồ uống có etanol nói chung, người ta chỉ dùng sản phẩm của quá trình lên men rượu các sản phẩm nông nghiệp như : gạo, ngô, sắn, lúa mạch, quả nho,... Trong một số trường hợp còn cần phải tinh chế loại bỏ các chất độc hại đối với cơ thể. Uống nhiều rượu rất có hại cho sức khoẻ.

b) Ứng dụng của metanol

- Ứng dụng chính của metanol là để sản xuất anđehit fomic (bằng cách oxi hoá nhẹ) và axit axetic (bằng phản ứng với CO). Ngoài ra còn được dùng để tổng hợp các hoá chất khác như metylamin, metyl clorua,...
- Metanol là chất rất độc, chỉ cần một lượng nhỏ vào cơ thể cũng có thể gây mù loà, lượng lớn hơn có thể gây tử vong.

BÀI TẬP

1. Trong phòng thí nghiệm, để tiêu huỷ các mẩu natri dư, trong các cách dưới đây, cách nào là đúng ?

A. Cho vào máng nước thải.

B. Cho vào dầu hoả.

C. Cho vào cồn $\geq 96^o$.

D. Cho vào dung dịch NaOH.

2. Hãy viết các phương trình hoá học của phản ứng và gọi tên các sản phẩm hữu cơ tạo thành trong các trường hợp sau :

a) Propan-2-ol tác dụng với H_2SO_4 đặc ở 140°C.

b) Metanol tác dụng với H_2SO_4 đặc tạo thành đimetyl sunfat.

c) Propan-2-ol tác dụng với HBr và H_2SO_4 đun nóng.

d) Ancol isoamylic tác dụng với H_2SO_4 đặc ở 180°C.

3. Trong công nghiệp, glixerol được điều chế như sau : Propen tác dụng với clo ở 450°C thu được 3-clopropen ; Cho 3-clopropen tác dụng với clo trong nước thu được 1,3-điclopropan-2-ol ; Thuỷ phân 1,3-điclopropan-2-ol bằng dung dịch xút thu được glixerol. Hãy viết các phương trình hoá học của phản ứng xảy ra.

4. Cho 16,6 g một hỗn hợp hai ancol kế tiếp nhau trong dãy đồng đẳng của metanol phản ứng với Na dư thì thu được 3,36 lít H_2 (đktc). Xác định công thức cấu tạo và thành phần % khối lượng của hai ancol trong hỗn hợp đó.

5. Một học sinh đề nghị sơ đồ sản xuất metanol và etanol đi từ các sản phẩm của công nghiệp dầu khí như sau :

$$CH_4 \xrightarrow{Cl_2,\ as} CH_3Cl \xrightarrow{H_2O,\ OH^-} CH_3OH$$

$$CH_2 = CH_2 \xrightarrow{H_2,\ Ni} CH_3{-}CH_3 \xrightarrow{Cl_2,as} CH_3{-}CH_2Cl \xrightarrow{H_2O,\ OH^-} CH_3CH_2OH$$

a) Hãy chỉ ra những điểm bất hợp lí của các sơ đồ trên.

b) Hãy nêu sơ đồ đang được áp dụng trong công nghiệp và giải thích vì sao những sơ đồ đó là hợp lí.

6. Bằng phương pháp hoá học, hãy phân biệt các chất trong các nhóm sau :

a) Butyl metyl ete, butan-1,4-điol và etylen glicol (etan-1,2-điol)

b) Xiclopentanol, pent-4-en-1-ol và glixerol.

7*. Trong tinh dầu bạc hà có mentol, tinh dầu hoa hồng có gẹraniol. Công thức thu gọn nhất của chúng cho ở bài khái niệm về tecpen.

a) Hãy viết công thức thu gọn, phân loại và gọi tên chúng theo danh pháp thay thế.

b) Viết phương trình hoá học của phản ứng khi cho tác dụng với Br_2 dư và với CuO đun nóng.

8. Biết rằng ở 20 °C, khối lượng riêng của etanol bằng 0,789 g/ml, của nước coi như bằng 1,0 g/ml, của dung dịch etanol 90% trong nước bằng 0,818 g/ml. Hỏi khi pha dung dịch etanol 90% thì thể tích dung dịch thu được bằng, lớn hay nhỏ hơn tổng thể tích của etanol và của nước đã dùng.