

PASSAGE ENTRE LES DÉRIVÉS DES ACIDES CARBOXYLIQUES

OBJECTIFS

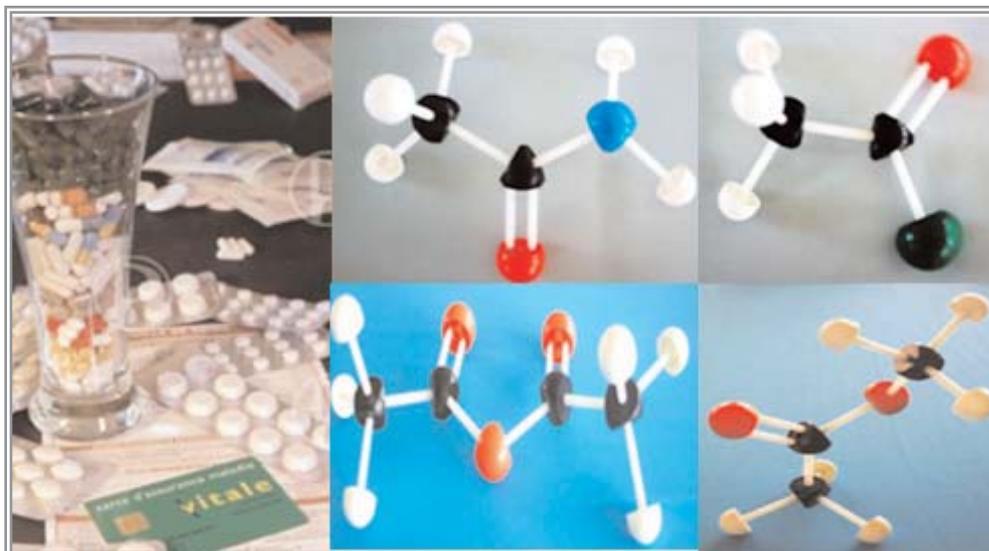
Décrire un mode de synthèse d'un ester, d'un amide et d'un anhydride d'acide à partir d'un dérivé d'acide carboxylique.

PRÉREQUIS

- Reconnaître et nommer un alcool et un acide carboxylique.
- Reconnaître et nommer quelques dérivés des acides carboxyliques : les chlorures d'acyles, les anhydrides d'acides, les esters et les amides.
- Reconnaître et nommer une amine.
- Distinguer les trois classes d'amines.
- Réaction d'estérification entre un alcool et un acide carboxylique.
- Réactions totales et réactions limitées.
- Notion d'équilibre chimique.

PLAN

- I- Rappel : les dérivés des acides carboxyliques
- II- Passages entre les dérivés des acides carboxyliques
- III- Applications industrielles des dérivés des acides carboxyliques



Les modèles moléculaires de la figure ci-dessus traduisent quelques fonctions dérivées des acides carboxyliques.

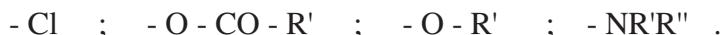
Comment peut-on passer d'une fonction à une autre?

Quel est le rôle de ces dérivés d'acide dans la synthèse au laboratoire et à l'échelle industrielle?

I - RAPPEL : LES DÉRIVÉS DES ACIDES CARBOXYLIQUES

On appelle fonction dérivée R - COX de la fonction acide carboxylique R - COOH une fonction régénérant l'acide par hydrolyse.

Formellement, un dérivé d'acide carboxylique est obtenu en remplaçant le groupement hydroxyle - OH par :



La figure 1 donne une représentation du groupe fonctionnel acide carboxylique et de ses dérivés par les modèles éclatés.

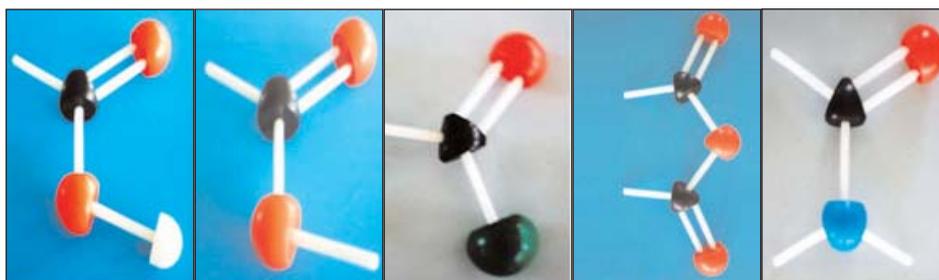


Figure 1

On trouve ainsi les quatre composés suivants:

Formule	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{---} \\ \text{---Cl} \end{array}$	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{---} \\ \text{---O-CO-R}' \end{array}$	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{---} \\ \text{---O-R}' \end{array}$	$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{---} \\ \text{---NR}'\text{R}'' \end{array}$
Fonction chimique	Chlorure d'acyle	Anhydride d'acide	Ester	Amide

- **Chlorure d'acyle** : R peut être un hydrogène ou un groupe alkyle.
- **Anhydride d'acide** : R et R' peuvent être des hydrogènes ou des groupes alkyles. Si R est différent de R', on obtient un anhydride d'acide mixte.
- **Ester** : R' ne peut être qu'un groupe alkyle.
- **Amide** : R, R' et R'' peuvent être des hydrogènes ou des groupes alkyles. On aura des amides non substitués à l'atome d'azote, des amides monosubstitués ou des amides disubstitués.

Remarques

- On peut considérer la fonction nitrile R - C \equiv N, obtenue par déshydratation des amides et qui donne également l'acide par hydrolyse, comme un dérivé d'acide carboxylique.
- On se limitera dans la suite aux dérivés d'acides carboxyliques mentionnés dans le tableau ci-dessus.

Exercice d'entraînement

Enoncé

1. Préciser le nom et la fonction chimique pour chacun des composés suivants :
 $\text{CH}_3 - \text{COCl}$; $\text{CH}_3 - \text{CO}_2 - \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$.
2. Ecrire la formule semi-développée et indiquer la fonction chimique des composés suivants:
N-méthylpropanamide ; acide éthanoïque ; anhydride éthanoïque.

Solution

1.	Formule semi-développée	Nom	Fonction chimique
	$\text{CH}_3 - \text{COCl}$	Chlorure d'éthanoyle	Chlorure d'acyle
	$\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{C}_2\text{H}_5$	Ethanoate d'éthyle	Ester
	$\text{CH}_3 - \text{NH}_2$	Méthylamine	Amine

2.	Nom	Formule semi-développée	Fonction chimique
	N-méthylpropanamide	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CONH} - \text{CH}_3$	Amide
	Acide éthanoïque	$\text{CH}_3 - \text{COOH}$	Acide carboxylique
	Anhydride éthanoïque	$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3$	Anhydride d'acide

II-PASSAGES ENTRE LES DÉRIVÉS DES ACIDES CARBOXYLIQUES

II-1 A partir des chlorures d'acyles

II-1-a Synthèse des esters

II-1-a-1 Activité

Expérience à effectuer sous la hotte aspirante.

- Dans un erlenmeyer rodé refroidi par l'eau glacée et équipé d'une ampoule à brome, introduire environ 3,5 mL de butan-1-ol.

- Ajouter au moyen de l'ampoule à brome et sous agitation magnétique goutte à goutte environ 3 mL de chlorure d'éthanoyle. Une réaction violente se produit. Un gaz se dégage et fait virer du jaune au rouge un papier pH imbibé d'eau présenté à l'orifice de l'erlenmeyer.

En fin de réaction, ajouter de l'eau au contenu de l'erlenmeyer et transvaser le mélange obtenu dans une ampoule à décanter à fin de récupérer la phase organique d'odeur caractéristique de la banane (Figure 2).

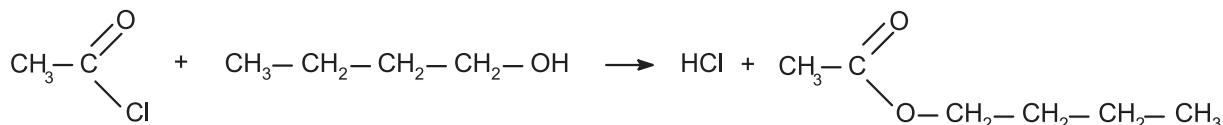


Figure 2. Obtention de l'éthanoate de butyle.

II-1-a-2 Interprétation

L'odeur de banane de la phase organique résulte de la formation d'un ester : l'éthanoate de butyle. Le virage au rouge du papier indicateur de pH indique le dégagement d'un acide qui est le chlorure d'hydrogène HCl.

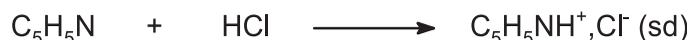
L'équation chimique de la réaction modélisant la transformation est :



Cette réaction rapide et pratiquement totale, présente l'avantage d'obtenir les esters organiques avec des bons rendements contrairement à la réaction d'estérification d'un acide carboxylique avec un alcool qui est une réaction lente et limitée.

Remarques

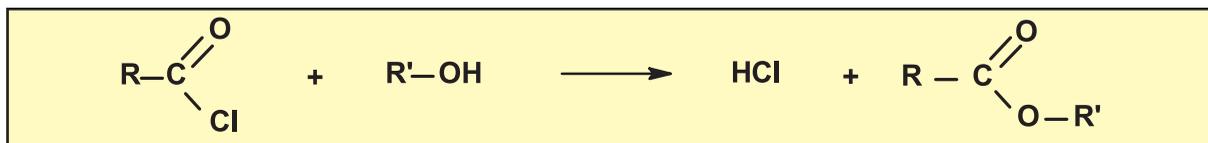
- On peut remplacer l'erlenmeyer rodé par un ballon rodé.
- La réaction décrite est exothermique, il est recommandé de la réaliser sous la hotte et de bien refroidir le dispositif expérimental.
- Dans la pratique, on peut ajouter de la pyridine $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ qui est une base faible et ce ci avant d'introduire le chlorure d'éthanoyle afin de piéger le chlorure d'hydrogène sous forme de chlorure de pyridium selon l'équation:



Dans ces conditions, on observerait l'apparition d'un solide blanc qui se dissout dans l'eau.

II-1-a-3 Généralisation

Un chlorure d'acyle et un alcool réagissent pour donner un ester selon une réaction généralement **rapide, totale** et **exothermique**:



II-1-b Synthèse des amides

II-1-b-1 Première activité

Expérience à effectuer sous la hotte aspirante.

- Dans un erlenmeyer maintenu dans un bain d'eau glacée, introduire quelques millilitres d'une solution aqueuse concentrée d'ammoniac. A l'aide d'une ampoule à brome, ajouter goutte à goutte et en agitant du chlorure de benzoyle $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COCl}$ (figure 3).

Une réaction violente se produit et un précipité blanc apparaît (figure 4).

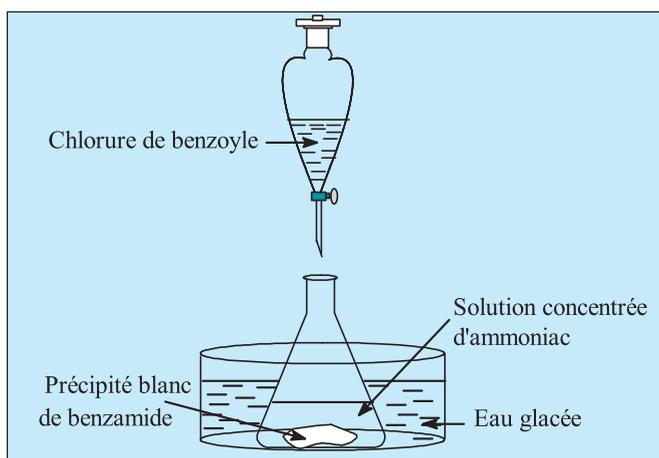


Figure 3. Préparation de la benzamide à partir d'un chlorure d'acyle.



Figure 4. La réaction d'obtention de la benzamide est violente.

- A la fin de la réaction, ajouter un peu d'eau et récupérer le composé solide par filtration (figure 5).
- Sécher le composé dans une étuve ou longuement à l'air et déterminer sa température de fusion au banc Kofler (figure 6).



Figure 5. Dispositif de filtration.



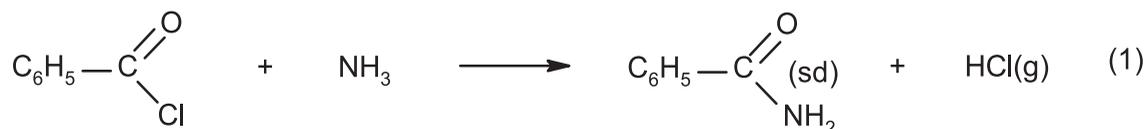
Figure 6. Banc Kofler pour la détermination de la température de fusion.

II-1-b-2 Interprétation

Le composé blanc qui fond à une température de l'ordre de $127,2^{\circ}\text{C}$ et très peu soluble dans l'eau est la benzamide $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CONH}_2$.

La réaction de formation de ce composé est rapide et exothermique. Le chlorure d'hydrogène libéré par la réaction de l'ammoniac avec le chlorure de benzoyle (réaction (1)) est piégé par l'ammoniac sous forme de chlorure d'ammonium NH_4Cl (réaction (2)).

Les équations chimiques à considérer sont:



L'équation-bilan de la réaction est alors:



Un excès d'ammoniac est nécessaire pour cette réaction.

II-1-b-3 Généralisation

Un chlorure d'acyle réagit sur l'ammoniac pour donner un amide non substitué sur l'azote selon une réaction **rapide, totale et exothermique**:



II-1-b-4 Deuxième activité

Dans un bécher contenant quelques millilitres d'une solution aqueuse d'éthylamine, verser progressivement du chlorure d'éthanoyle CH_3COCl .

Un précipité blanc apparaît (figure 7). Filtrer le contenu du bécher et déterminer la température de fusion du solide obtenu après l'avoir séché.

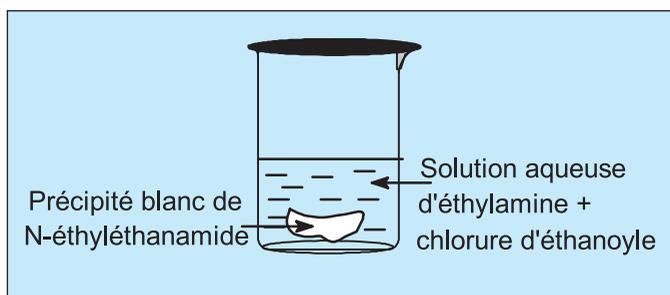


Figure 7. Obtention du N-éthyléthanamide.

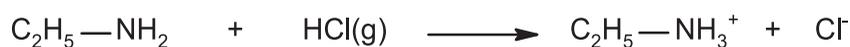
II-1-b-5 Interprétation

Le composé solide blanc obtenu est le N-éthyléthanamide $\text{CH}_3-\text{CONH}-\text{C}_2\text{H}_5$ qui est un amide N-substitué.

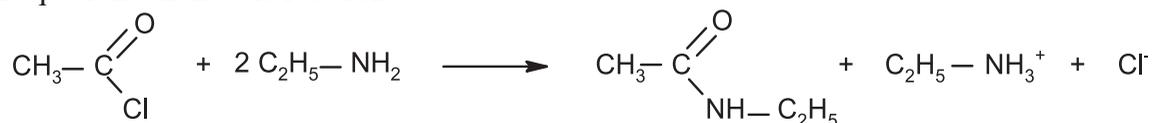
Comme précédemment, les équations chimiques à considérer sont :



et

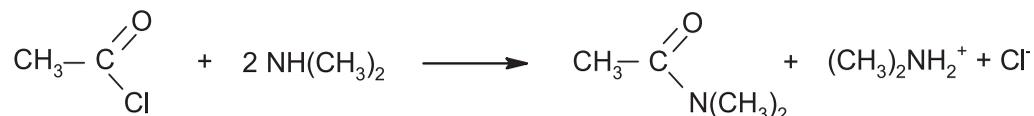


L'équation bilan de la réaction est :



Remarque : les amines secondaires réagissent avec le chlorure d'acyle pour donner un amide N,N-disubstitué.

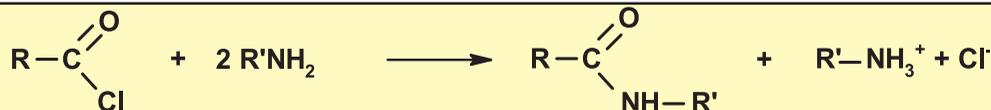
Exemple : avec le diméthylamine $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ comme amine secondaire, on aura :



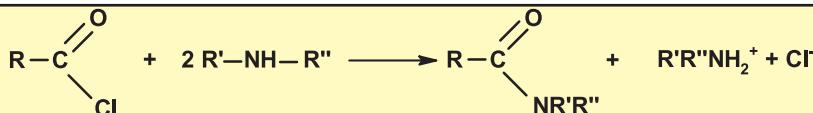
II-1-b-6 Généralisation

Un chlorure d'acyle réagit sur une amine primaire $\text{R}'-\text{NH}_2$ ou secondaire $\text{R}'-\text{NH}-\text{R}''$ pour donner un amide N-substitué ou N, N-disubstitué selon une réaction rapide et totale.

Dans le cas d'une amine primaire, l'équation chimique de la réaction est de la forme :



Pour une amine secondaire, on aura :

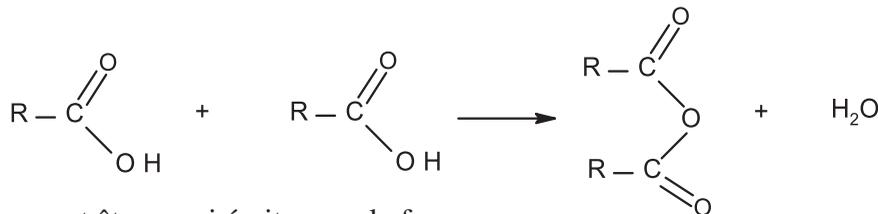


Les amines tertiaires ne réagissent pas avec les chlorures d'acyle.

II-1-c Synthèse des anhydrides

II-1-c-1 Rappel

Comme déjà vue en programme de troisième année, formellement, les anhydrides d'acide proviennent de la perte d'une molécule d'eau entre deux molécules d'acide :

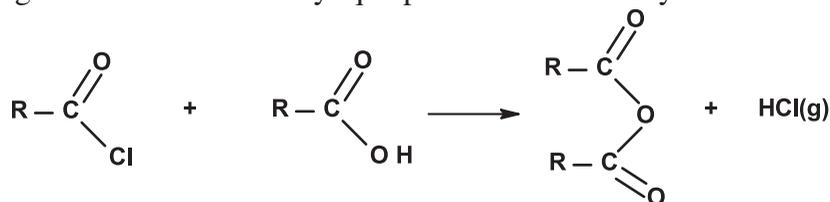


Cette équation peut être aussi écrite sous la forme :



II-1-c-2 Action d'un chlorure d'acyle sur un acide carboxylique

Le chlorure d'acyle réagit sur un acide carboxylique pour donner un anhydride d'acide selon l'équation suivante :



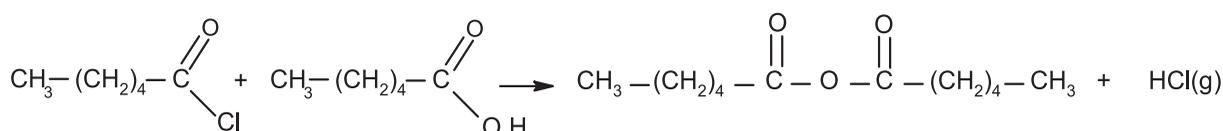
Cette équation peut être aussi écrite sous la forme :



Exemple :

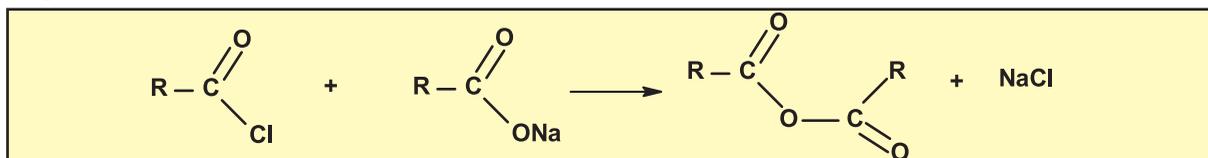
L'action du chlorure d'hexanoyle sur l'acide hexanoïque produit l'anhydride hexanoïque. On utilise comme solvant la pyridine (base) dont le rôle est d'augmenter la réactivité du chlorure d'acyle et de piéger le chlorure d'hydrogène formé.

L'équation chimique de la réaction modélisant la transformation est :



II-1-c-3 Action d'un chlorure d'acyle sur un carboxylate de sodium

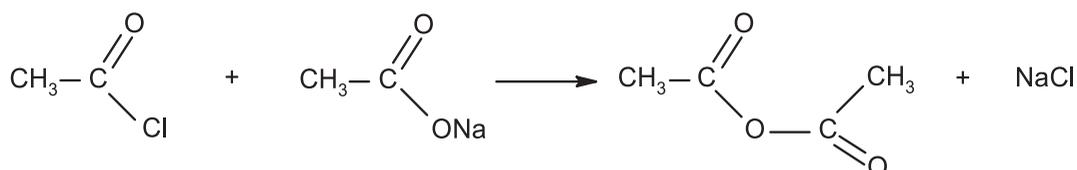
Le chlorure d'acyle réagit sur un carboxylate de sodium pour donner un anhydride d'acide selon l'équation suivante :



Exemple :

L'anhydride éthanoïque est préparé par action du chlorure d'éthanoyle sur l'éthanoate de sodium. La réaction est vive et doit être refroidie au début.

L'équation chimique de la réaction modélisant la transformation s'écrit :



Exercice d'entraînement

Énoncé

On considère le tableau suivant :

Réactifs A	Réactifs B	Produits P
A ₁ : CH ₃ - CH ₂ - COCl	B ₁ : Méthylamine	P ₁ : éthanoate de méthyle
A ₂ : Chlorure d'éthanoyle	B ₂ : CH ₃ - OH	P ₂ : N-méthylpropanamide
A ₃ : Chlorure de méthanoyle	B ₃ : Acide méthanoïque	P ₃ : Anhydride méthanoïque

1. Écrire les formules semi-développées des composés A₂, A₃, B₁, B₃, P₁, P₂ et P₃.
2. Parmi les réactifs A et B proposés ci-dessus, quels sont ceux qu'on peut associer pour obtenir un des composés P ? Écrire, à chaque fois, l'équation chimique modélisant la transformation correspondante.

Solution

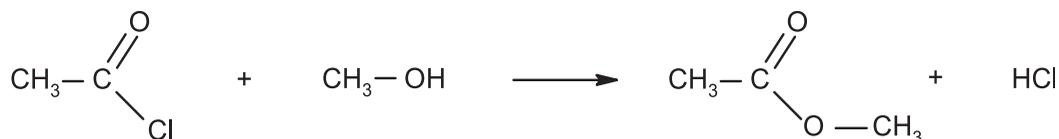
1. Les formules semi-développées des composés $A_2, A_3, B_1, B_3, P_1, P_2$ et P_3 sont :

Réactifs A		Réactifs B		Produits P	
A_1		B_1	CH_3-NH_2	P_1	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$
A_2	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$	B_2		P_2	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_3$
A_3	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$	B_3	$\text{H}-\text{COOH}$	P_3	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$

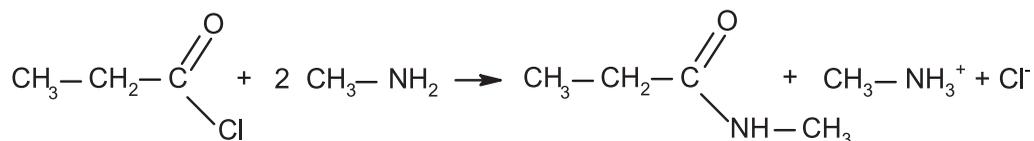
2. Les équations des réactions chimiques:

Le composé P_1 est un ester dont la chaîne carbonée contient trois atomes de carbone.

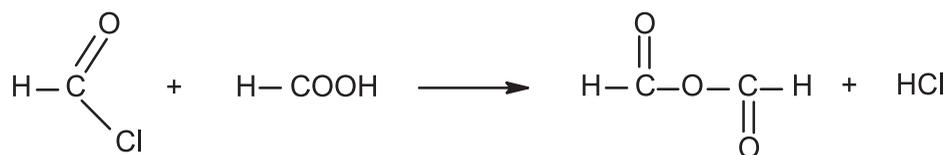
Il résulte de la réaction du chlorure d'éthanoyle A_2 sur le méthanol B_2 .



Le composé P_2 est un amide N-substitué par un groupement méthyle. Sa chaîne carbonée contient trois atomes de carbone, il résulte de la réaction du chlorure de propanoyle A_1 avec la méthylamine B_1 .



Enfin, l'anhydride P_3 résulte de la réaction du chlorure de méthanoyle A_3 avec l'acide méthanoïque B_3 .



II-2 A partir des anhydrides d'acides

II-2-A Synthèse des esters

II-2-a-1 Activité

Expérience à réaliser sous hotte.

Dans un ballon, introduire avec précaution 4 mL d'éthanol et 2mL d'anhydride éthanóique. Adapter un réfrigérant à air au ballon, agiter puis placer ce ballon dans un bain-marie d'eau bouillante. Au bout de quelques minutes, verser le contenu du ballon dans un bécher contenant une solution saturée de chlorure de sodium (Figure 8).

La phase surnageante présente une odeur caractéristique du dissolvant utilisé pour les vernis à ongles.

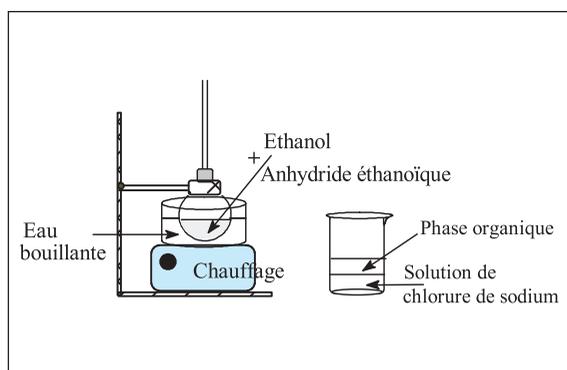
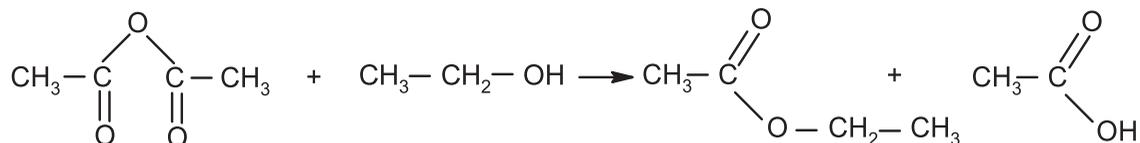


Figure 8. Obtention de l'éthanoate d'éthyle.

II-2-a-2 Interprétation

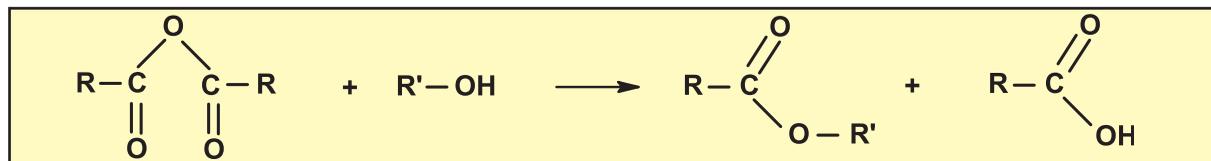
L'odeur de la phase organique est due à la présence de l'éthanoate d'éthyle résultant de la réaction de l'anhydride éthanóique avec l'éthanol.

L'équation chimique de la réaction modélisant la transformation est :



II-2-a-3 Généralisation

Un anhydride d'acide et un alcool réagissent pour donner un ester selon la réaction :



Cette réaction est exploitée dans l'industrie pour la préparation des esters car elle est rapide et totale à l'opposé de la réaction d'estérification des acides carboxyliques par les alcools qui est lente et limitée.

A titre d'exemple, on cite la synthèse de l'acide acétylsalicylique connu sous le nom d'aspirine (voir fiche expérimentale), par action de l'anhydride éthanóique $\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3$ sur l'acide salicylique.

II-2-b Synthèse des amides

II-2-b-1 Activité

Expérience à effectuer sous la hotte aspirante.

- Dans un erlenmeyer, introduire 1mL d'aniline $C_6H_5NH_2$, 5mL d'eau et 1,2 mL d'acide chlorhydrique concentré.
- Transférer la solution obtenue dans un ballon muni d'un réfrigérant à brome (figure 9). Tout en agitant, ajouter goutte à goutte 1,5mL d'anhydride éthanóique $CH_3COOCOCH_3$. Additionner rapidement 1,5 g d'éthanoate de sodium dissous dans 5 mL d'eau distillée. Agiter le mélange réactionnel pendant 5 minutes environ à la température ambiante et refroidir le contenu du ballon dans un bain d'eau glacée. Un solide apparaît. Filtrer le composé obtenu sur Büchner puis le laver à l'eau distillée. Sécher le produit et utiliser un banc Kofler pour déterminer sa température de fusion.

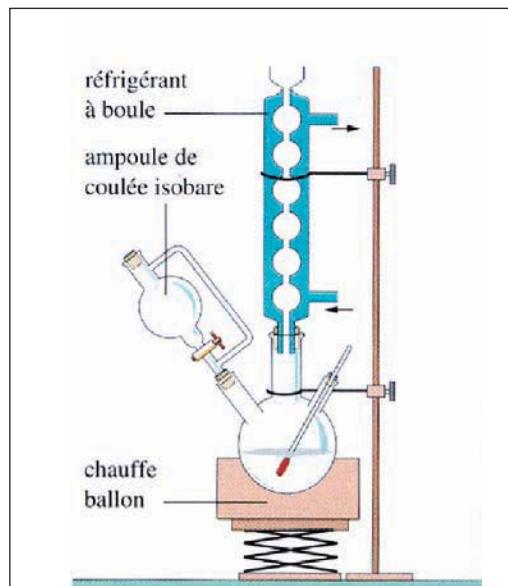
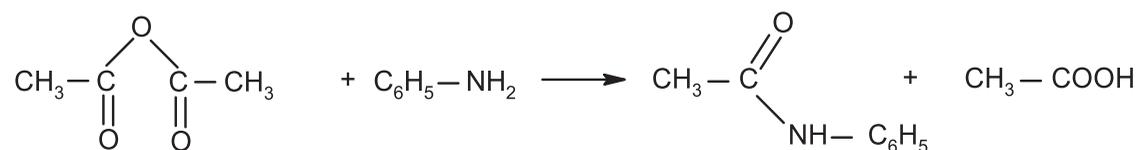


Figure 9. Préparation du N-phényléthanamide par action de l'anhydride éthanóique sur l'aniline.

II-2-b-2 Interprétation

Le produit obtenu sous forme de cristaux blancs inodores et dont la température de fusion est de l'ordre de $114\text{ }^\circ\text{C}$ est un amide monosubstitué: le N-phényléthanamide de formule : $CH_3 - CONH - C_6H_5$.

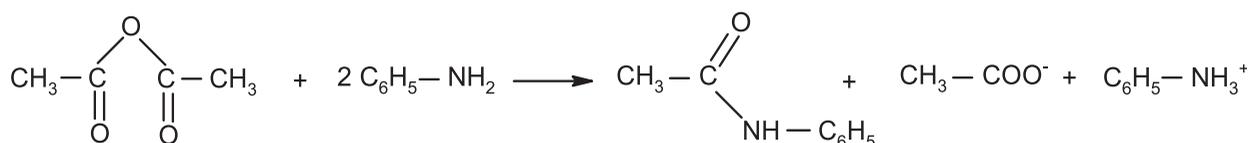
Les équations chimiques à considérer sont :



et



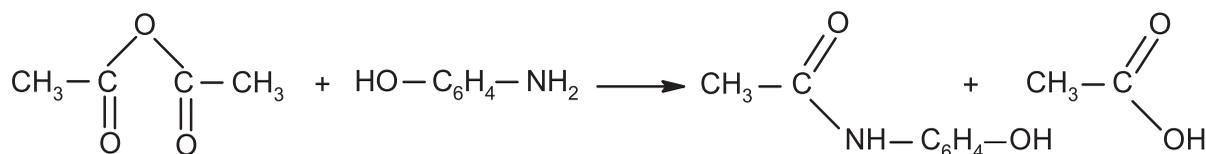
L'équation-bilan de la réaction est:



Ce type de réaction est exploité sur le plan industriel pour la synthèse du paracétamol qui est un médicament qui se rapproche de l'aspirine par ses propriétés analgésiques et antipyrétiques et dépourvu d'action anti-inflammatoire. On l'obtient par la réaction du 4-aminophénol avec l'anhydride éthanoïque en milieu aqueux selon :



Figure 10. Paracétamol brut.



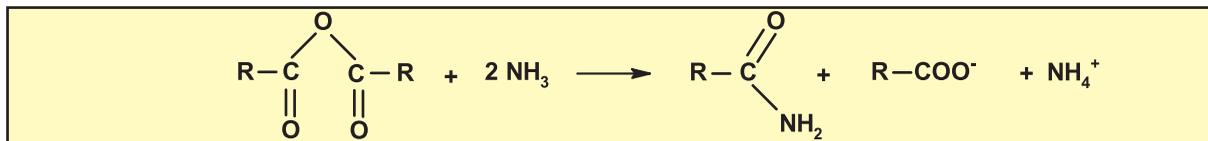
Remarques :

La présence de l'acide chlorhydrique permet d'augmenter la solubilité de l'aniline en solution aqueuse par suite de la formation du chlorure de pyridium.

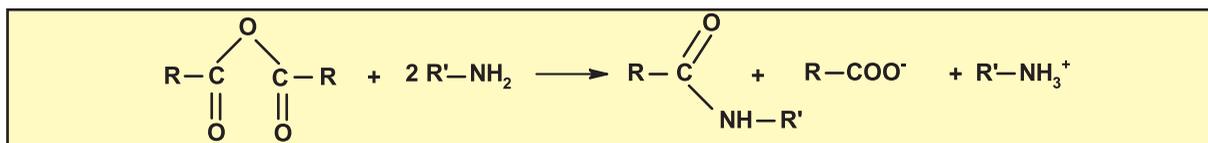
L'introduction de l'éthanoate de sodium favorise la précipitation de l'amide synthétisé.

II-2-b-2 Généralisation

Un anhydride d'acide réagit avec l'ammoniac pour donner un amide non substitué selon une réaction rapide et totale.



Un anhydride d'acide et une amine primaire réagissent pour donner un amide N-substitué :

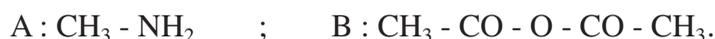


Cette réaction peut être étendue aux amines secondaires pour la préparation des amides N,N-disubstitués.

Exercice d'entraînement

Enoncé

On dispose d'un alcool **C** de structure inconnue et deux composés **A** et **B** dont les formules semi-développées sont:



La réaction du composé **A** sur le composé **B** donne un produit **D**. La réaction de l'alcool **C** sur le composé **B** donne le produit **E** de masse molaire $M = 88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Indiquer le nom et la fonction chimique de chacun des composés **A** et **B**.
2. a) Préciser la fonction chimique, la formule semi-développée et le nom du composé **E**.
b) Déduire la formule semi-développée, le nom et la classe de l'alcool **C**.
c) Ecrire l'équation chimique de la réaction modélisant la transformation entre **B** et **C**.
3. Ecrire l'équation chimique de la réaction d'obtention de **D**. Nommer ce composé.
4. Quel composé **F** obtient-on si on fait réagir un excès d'ammoniac sur le composé **B**?
Donner le nom et la formule semi-développée de **F**.

Solution

1.

Composé	Fonction chimique	Nom
A	Amine	Méthylamine
B	Anhydride d'acide	Anhydride éthanoïque

2. a) La réaction entre un anhydride d'acide et un alcool produit l'ester **E**.

La formule générale d'un ester est $C_nH_{2n}O_2$.

$$\text{On a donc } 12n + 2n + 32 = 88$$

$$n = 4.$$

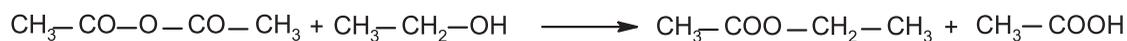
La formule brute de l'ester **E** est $C_4H_8O_2$ et sa formule semi-développée est:

$CH_3 - COO - CH_2 - CH_3$: éthanoate d'éthyle.

- b) La formule générale d'un ester est $R - COO - R'$, on en déduit que l'alcool **C** est l'éthanol de formule semi-développée : $CH_3 - CH_2 - OH$.

Le carbone fonctionnel est lié à deux hydrogènes : l'alcool **C** est primaire.

- c) L'équation chimique de la réaction modélisant la transformation entre **B** et **C** est



3. En présence d'une amine, on peut passer d'un anhydride d'acide à un amide **D**.



D : N-méthyléthanamide.

4. La réaction entre l'ammoniac et un anhydride d'acide produit un amide non substitué:
F : $CH_3 - CONH_2$: éthanamide.

En tenant compte des expériences décrites, on se rend compte qu'il est possible de passer d'un dérivé d'acide à un autre comme l'indique le diagramme récapitulatif suivant :

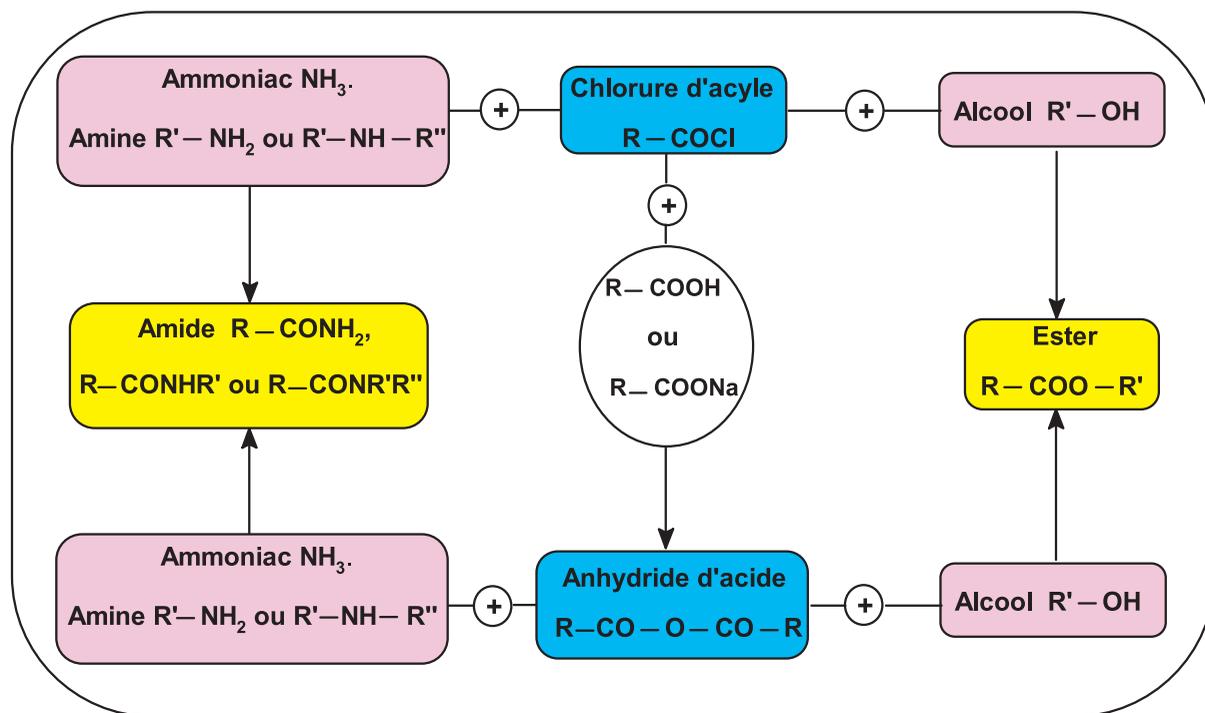


Figure 11. Les réactions de passage entre les différentes fonctions dérivées des acides carboxyliques.

Remarque :

Les transformations ne sont pas les seules à réaliser expérimentalement. A titre d'exemple, on peut signaler la possibilité de préparer les esters à partir des amides en milieu acide en présence d'un excès d'alcool.

III-APPLICATIONS INDUSTRIELLES

III-1 Cas des esters

Les esters sont généralement utilisés comme solvants. Ils sont répartis en trois catégories:

1- Les acétates sont des solvants à base d'éthanoate d'alkyle pure ou solution avec d'autres solvants organiques. On les utilise dans les peintures et les laques (industrie du bois), dans les encres d'imprimerie ou dans les produits anticorrosifs.

Exemples :

a) L'éthanoate de méthyle, en mélange avec l'acétone et l'alcool méthylique, est utilisé dans l'industrie des matières plastiques et celle des cuirs artificiels.

b) L'éthanoate d'éthyle est un bon solvant de la nitrocellulose, des graisses, des vernis, des laques, des encres, des plaques photographiques et de la soie artificielle. On l'emploie aussi comme agent de nettoyage dans l'industrie textile, aromatiser les produits pharmaceutiques et alimentaires (figure 12).



Figure 12. Produits alimentaires aromatisés.

2- Les esters d'acides dicarboxyliques (connus aussi sous le nom de Dibasic Esters ou DBE) sont utilisés, notamment dans la formulation des peintures ou dans des préparations décapantes ou de nettoyage.

3- Les agro solvants regroupent les esters d'acides gras (issus d'huiles végétales) et le lactate d'éthyle (issu de la fermentation du sucre). Les esters d'huile végétale, comme l'ester de colza de formule $C_{17}H_{31}-COO-CH_3$ et l'ester de soja ont connu un développement important de par leur utilisation en tant que carburants. Leur utilisation comme solvant se développe en particulier pour le nettoyage des presses offset dans l'imprimerie. On les retrouve aussi, dans les solutions de dégoudronnage et sont aussi utilisés comme décapant des peintures sèches. Le lactate d'éthyle est utilisé à froid comme nettoyant et dégraissant des pièces métalliques.

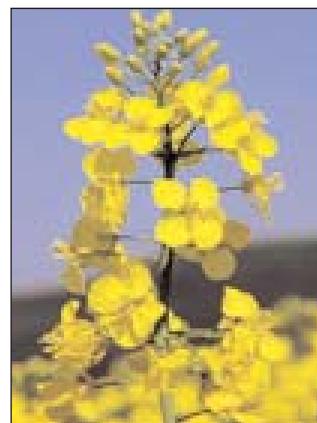


Figure 13. Feuilles de Colza.

III-2 Cas des anhydrides d'acides

De point de vue industrielle, les anhydrides les plus importants sont les anhydrides éthanoïques et phtaliques.

L'anhydride éthanoïque est utilisé pour la production:

- de la matière plastique (figure 14) ;
- d'explosifs ;
- des parfums ;
- des textiles.

Il est également utilisé aussi dans l'industrie agroalimentaire et pharmaceutique.

L'anhydride phtalique est employé comme plastifiant dans la polymérisation du chlorure de vinyle. Il est également utilisé dans la production des résines polyesters saturés ou insaturés, de l'acide benzoïque de certaines essences de parfums. On l'emploie aussi dans la production des colorants à base de phtalocyanine.



Figure 14. Des produits en matière plastique.

III-3 Cas des chlorures d'acyles

Les chlorures d'acyles sont utilisés comme des réactifs pour d'acylation en synthèse organique.

III-4 Cas des amides

Les amides non substitués, dérivés des acides carboxyliques aliphatiques, sont largement utilisés comme produits stabilisants et comme agents de démoulage de la matière plastique.

L'éthanimide sert pour la dénaturation de l'alcool, comme solvant pour de nombreux composés organiques, comme plastifiant et comme additif dans l'industrie du papier. On le retrouve également dans les laques, les explosifs et les flux de soudage.

Le formamide sert d'émollient pour le papier et les colles et de solvant dans l'industrie des matières plastiques et l'industrie pharmaceutique.

Les amides substitués, tel que le N,N-diméthylformamide et le N,N-diméthyléthanimide, sont des solvants puissants.

Le N,N-diméthylformamide est principalement utilisé comme solvant en synthèse organique. Il intervient aussi dans la préparation des fibres synthétiques. On l'emploie pour l'extraction des composés aromatiques du pétrole brut et comme solvant pour les colorants, il entre aussi dans la composition des décapants pour peinture.

Le N,N-diméthyléthanimide est également utilisé comme solvant pour les matières plastiques, les résines et les gommes, et dans de nombreuses réactions en chimie organique.

Les engrais à base d'urée sont très utilisés par les agriculteurs pour stimuler la croissance de leur récolte. L'urée ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$) est importante pour les industries qui produisent des résines polymères.

La réaction de l'urée avec le formaldéhyde produit des résines urée-formaldéhyde.

FICHE EXPERIMENTALE

I- OBJECTIF

Préparer l'aspirine et la purifier par recristallisation.

II- EXPERIENCE A REALISER

Dans un erlenmeyer sec de 125 mL, introduire 5 g d'acide salicylique, 6 mL d'anhydride éthanóique et 3 à 4 gouttes d'acide sulfurique. Adapter un réfrigérant à air (figure 1) et chauffer au bain-marie maintenu entre 50 °C et 60°C pendant 15 à 20 minutes tout en agitant. Refroidir l'erlenmeyer dans un courant d'eau froide, puis retirer le réfrigérant à air et ajouter progressivement et par petites quantités 50mL d'eau glacée tout en agitant vigoureusement. Refroidir le contenu de l'erlenmeyer dans de la glace et filtrer sur Büchner .

Laver le solide à l'eau froide et procéder sa purification par recristallisation dans l'éthanol à 95°.

Sécher le solide à l'étuve ou sur papier filtre et déterminer la température de fusion au banc Kofler. Peser le produit lorsqu'il est sec.

Note :

La recristallisation est une méthode de purification d'un solide qui utilise la différence de solubilité entre un corps pur et ses impuretés dans un solvant, ou un mélange de solvants, à une température donnée.

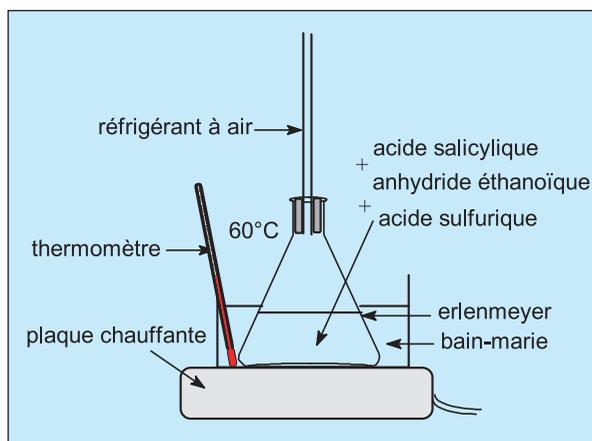


Figure 1.

Dispositif expérimental de préparation de l'aspirine.



Figure 2. Mélange obtenu en fin du chauffage.



Figure 3. Filtration avec un dispositif Büchner.



Figure 4. Solide avant recristallisation.



Figure 5. Recristallisation avec éthanol : sur plaque chauffante, dissolution totale du solide.



Figure 6. Ajout d'un volume triple d'eau et mise dans un bain de glace.



Figure 7. Résultat obtenu après nouvelle filtration sur Büchner: cristaux d'acide acétylsalicylique.

FICHE EXPERIMENTALE

III-TRAVAIL A EFFECTUER

Les deux figures 8 et 9 donnent respectivement une représentation spatiale de l'acide salicylique et de l'acide acétylsalicylique en modèles éclatés.

- Identifier deux groupes fonctionnels présents dans chaque molécule.
 - A l'aide des formules brutes, écrire l'équation chimique de la réaction sachant qu'il se forme aussi de l'acide éthanoïque.
- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
 - Quelle quantité d'aspirine peut-on espérer obtenir?
 - Indiquer la masse du produit sec obtenu.
 - Déduire le taux d'avancement final de la réaction.
Conclure.
- Comparer la température de fusion à celle indiquée dans les tables: $\theta_f = 135\text{ }^\circ\text{C}$. Conclure.

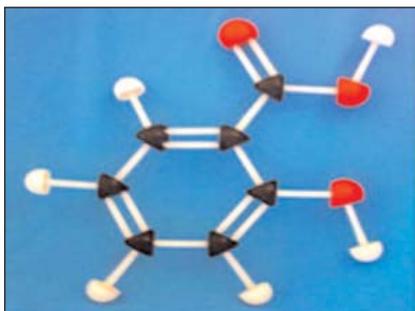


Figure 8.

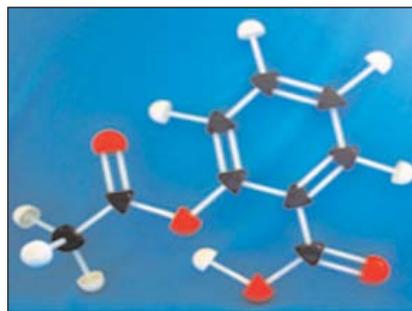


Figure 9.

EXERCICE RESOLU

Enoncé

- Afin de déterminer la masse molaire d'un monoacide carboxylique aliphatique saturé **A**, on prélève **0,37 g** de cet acide et on le dissout dans assez d'eau pour obtenir **1 L** d'une solution (**S**). On prélève un volume de **20 cm³** de la solution préparée et on le dose par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
L'équivalence acido-basique a lieu quand on a ajouté **12,5 cm³** de la solution d'hydroxyde de sodium.
 - Ecrire l'équation chimique de la réaction de titrage acide-base.
 - Déterminer la masse molaire de l'acide **A**.
 - Ecrire la formule semi-développée et le nom de **A**.
- On traite l'acide **A** par le chlorure de thionyle **SOCl₂**, il se forme un produit **B**, du dioxyde de soufre et un gaz soluble dans l'eau.
 - Ecrire l'équation chimique de la réaction modélisant cette transformation.
 - Préciser le groupe fonctionnel, la formule semi-développée et le nom de **B**.
- On fait réagir sur **B** le méthanol. On obtient un composé **C**.
 - Ecrire l'équation chimique de la réaction.
 - Préciser la fonction chimique, la formule semi-développée et le nom du composé **C**.
 - Indiquer une autre méthode de préparation de **C** autre que l'estérification des acides carboxyliques par les alcools.
- On fait réagir sur **B** de l'ammoniac en excès, on obtient le composé **D**.
 - De quel dérivé s'agit-il? Ecrire la formule semi-développée et le nom de **D**.
 - Décrire un autre mode de synthèse du composé **D**.

Solution

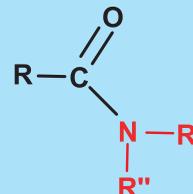
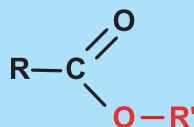
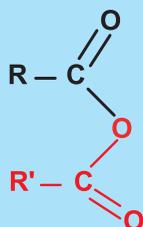
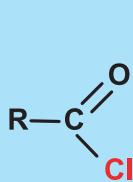
Méthode et conseils de résolution	Solution
♦ Utiliser la relation entre les concentrations et les volumes de l'acide et de la base à l'équivalence.	<p>1. a) L'équation chimique de la réaction de titrage :</p> $\text{R} - \text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{R} - \text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ <p>b) A l'équivalence acido-basique, la quantité de matière d'acide initialement présent est égale à la quantité de matière de base ajoutée.</p> $\begin{aligned}n_A &= n_B \\ &= C_B V_{BE} \\ &= 8.10^{-3} \times 12,5.10^{-3} \\ n_A &= 10^{-4} \text{ mol.}\end{aligned}$

EXERCICE RESOLU

Méthode et conseils de résolution	Solution
<ul style="list-style-type: none"> ◆ Exploiter la relation entre la quantité de matière, la masse et la masse molaire d'un composé pur. 	<p>Dans la solution (S) de volume V_S égal à 1 L, il y a n_0 mol d'acide</p> $n_0 = \frac{n_A}{V_A} \cdot V_S = \frac{10^{-4} \times 1000}{20} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$
<ul style="list-style-type: none"> ◆ Exploiter la formule brute d'un acide carboxylique aliphatique saturé: $C_nH_{2n+1}-COOH$ ou $C_nH_{2n}O_2$. 	$n_0 = \frac{m_A}{M_A} \Rightarrow M_A = \frac{m_A}{n_A} = \frac{0,37}{5 \cdot 10^{-3}}$ $M_A = 74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$ <p>c) La formule de l'acide A peut être écrite sous la forme :</p> $C_nH_{2n+1}-COOH.$ <p>Soit $12n + 2n + 1 + 12 + 32 + 1 = 74$ $n = 2.$</p>
<ul style="list-style-type: none"> -utiliser les règles de nomenclature des acides carboxyliques. 	<p>A : $C_2H_5-COOH.$</p> <p>Il s'agit de l'acide propanoïque de formule semi-développée : $CH_3-CH_2-COOH.$</p> <p>2. a) L'équation chimique de la réaction modélisant la transformation est :</p>
<ul style="list-style-type: none"> ◆ Appliquer les règles de nomenclature des chlorures d'acyle. 	$CH_3-CH_2-COOH + SOCl_2 \rightarrow CH_3-CH_2-COCl + SO_2(g) + HCl(g)$ <p>b) B est un chlorure d'acyle dont le groupe fonctionnel est : - COCl.</p> <p>B : CH_3-CH_2-COCl : chlorure de propanoyle.</p>
<ul style="list-style-type: none"> ◆ A partir d'un chlorure d'acyle, on peut obtenir un ester. 	<p>3. a) L'équation chimique de la réaction est :</p> $CH_3-CH_2-COCl + CH_3-OH \rightarrow CH_3-CH_2-COO-CH_3 + HCl(g)$
<ul style="list-style-type: none"> ◆ Appliquer les règles de nomenclature des esters. 	<p>b) C est un ester : il s'agit du propanoate de méthyle de formule semi-développée : $CH_3-CH_2-COO-CH_3$.</p>
<ul style="list-style-type: none"> ◆ A partir d'un anhydride d'acide, on peut passer à un ester. 	<p>c) On peut obtenir l'ester par action d'un alcool sur un anhydride d'acide :</p> $CH_3-CH_2-CO-O-CO-CH_2-CH_3 + CH_3-OH \rightarrow$
<ul style="list-style-type: none"> ◆ L'amide est un autre dérivé de l'acide carboxylique. 	$CH_3-CH_2-COO-CH_3 + CH_3-CH_2-COOH$
<ul style="list-style-type: none"> ◆ Exploiter les règles de nomenclature des amides. 	<p>4. a) D est un amide.</p> <p>La formule semi-développée de D peut être écrite sous la forme: $CH_3-CH_2-CONH_2$. D : propanamide.</p>
<ul style="list-style-type: none"> ◆ A partir d'un anhydride d'acide, on peut passer à un amide. 	<p>b) Le composé D peut être aussi préparé à partir de l'anhydride propanoïque en utilisant de l'ammoniac ou une amine.</p> <p>Avec l'ammoniac NH_3, l'équation chimique de la réaction modélisant la transformation envisagée s'écrit:</p>
	$CH_3-CH_2-CO-O-CO-CH_2-CH_3 + 2 NH_3 \rightarrow$ $CH_3-CH_2-CONH_2 + CH_3-CH_2-COO^- + NH_4^+$

L'ESSENTIEL DU COURS

- Les **dérivés** des acides carboxyliques sont les **chlorures d'acyles**, les **anhydrides d'acides**, les **esters** et les **amides** de formule générale.



- Les **chlorures d'acyles** et les **anhydrides d'acides** réagissent avec l'ammoniac ou avec les amines primaires ou secondaires pour donner respectivement : un amide non substitué, un amide N-substitué ou un amide N,N-disubstitué.
- Les **chlorures d'acyles** et les **anhydrides d'acides** réagissent avec un alcool pour donner un ester.
- Les **chlorures d'acyles** réagissent avec l'acide carboxylique ou un carboxylate de sodium pour donner un anhydride d'acide.
- Toutes les réactions de passage entre les dérivés des acides carboxyliques sont des réactions **rapides** et **totales**.

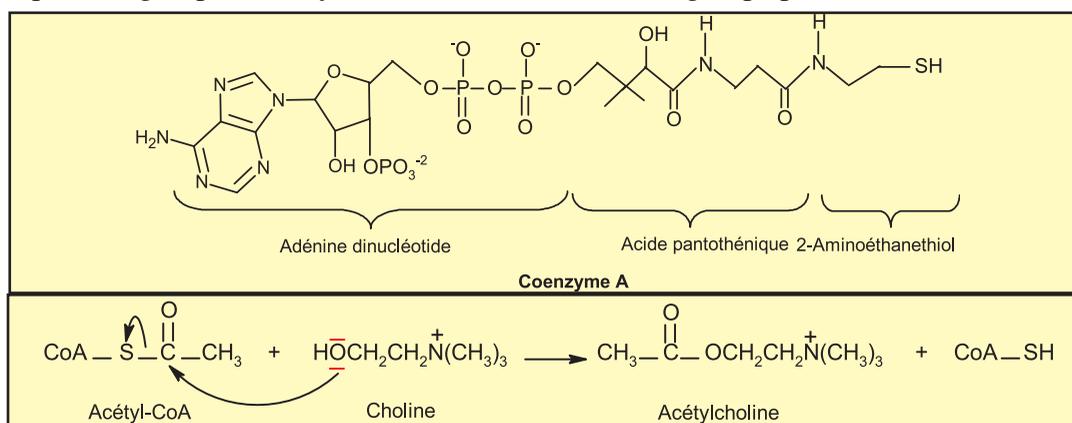
ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

UN ÉQUIVALENT DES CHLORURES D'ACIDES

Le corps humain contient de nombreux acides carboxyliques, esters et amides. Le transfert d'un groupe alcanoyle, parmi les différents nucléophiles que sont l'eau, les alcools et les amines, est une étape critique de nombreux processus biochimiques, notamment le métabolisme.

Au laboratoire, un transfert d'alcanoyle analogue à celui qui permet de transformer de l'éthanol en éthanoate d'éthyle peut être réalisé en utilisant un chlorure d'alcanoyle. Cependant, un composé aussi réactif ne peut exister bien longtemps dans l'environnement aqueux de l'organisme humain. Dans l'organisme, un composé thiol appelé coenzyme A permet de réaliser la plupart des transferts de groupes alcanoyle. L'un des dérivés le plus important est l'acétylcoenzyme A ($\text{CH}_3\text{CO-S-CoA}$ ou acétyl-CoA), agent de transfert par excellence. La coenzyme A possède une structure complexe. Elle est composée d'une partie acide pantothénique, une vitamine B, d'adénine dinucléotide, un nucléotide de l'ADN, et d'un groupe thiol terminal (-SH) qui est la partie réactive de la molécule. C'est la raison pour laquelle le réactif est souvent abrégé CoA-SH dans les réaction chimiques.

Lors de la réaction de l'acétyl-CoA avec la choline, un composé important dans la transmission de l'influx nerveux qui possède un centre nucléophile sous la forme de son groupe hydroxyle, il y a transfert d'un groupe alcanoyle de l'acétyl-CoA vers la choline. Le processus n'est rien d'autre qu'une réaction de transestérification : la transformation d'un thioester (l'acétyl-CoA) en un ester ordinaire (l'acétate de choline) par transfert d'un groupe éthanoyle. La réaction se passe selon le mécanisme standard, en deux étapes, de substitution nucléophile sur alcanoyle : addition du nucléophile au groupe carbonyle suivie de l'élimination du groupe partant (dans ce cas, CoA-S^-).



La coenzyme A est capable de transférer de nombreux autres groupes alcanoyle, en particulier au cours du métabolisme. Dans tous les cas, c'est l'anion thiolate (CoA-S^-) le bon groupe partant ; il correspond à l'anion chlorure éliminé lorsque la réaction implique des chlorures d'acides. Cependant, le groupe thiol de la molécule CoA-SH est lui-même suffisamment nucléophile pour attaquer d'autres sources de groupes alcanoyle et reformer un réactif semblable à l'acétyl-CoA.

Questions

1. Qu'appelle-t-on le composé responsable des transferts des groupes alcanoyle dans l'organisme ?
2. a) Citer les constituants du coenzyme A et identifier la partie réactive de la molécule.
b) Préciser la différence entre une estérification et une transestérification.
3. Expliquer le mécanisme de la réaction de l'acétyl-CoA avec la choline en précisant la signification du terme nucléophile. Quelle caractéristique présente le groupe alcanoyle pour qu'il subit une substitution ?

ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

DES ANESTHÉSIIQUES LOCAUX

Depuis le début du siècle, les chercheurs ont synthétisé des centaines d'anesthésiques locaux ayant entre eux d'importances analogues de structure et ont petit à petit amélioré l'efficacité de ces anesthésiques. Plusieurs d'entre eux sont utilisés lors d'interventions dentaires qu'ils nous permettent de subir sans trop souffrir. A titre d'exemple, on cite: la procaine, la lidocaïne, la prilocaïne et la tétracaïne (voir tableau ci-dessous).

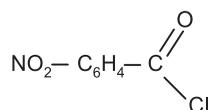
Nom	Formule semi-développée	utilisation
Procaine	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{N}}}-\text{C}_2\text{H}_5$	Art dentaire, petite chirurgie.
Lidocaïne	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}_6\text{H}_3-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{N}}}-\text{C}_2\text{H}_5$	Art dentaire, petite chirurgie.
Prilocaïne	$\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}_6\text{H}_4-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_7$	Prilocaïne
Tétracaïne	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{N}}}-\text{CH}_3$	Anesthésique local

La lidocaïne ou xylocaïne, avec deux autres anesthésiques locaux, la mepivacaïne et la prilocaïne, elle a remplacé la novocaïne en art dentaire.

Pour synthétiser la lidocaïne, on fait réagir la 2,6-diméthylaniline ((CH₃)₂C₆H₃-NH₂) avec le chlorure de 2-chloroéthanoyle (CH₂Cl-COCl), on obtient un amide (A). La réaction de la diéthylamine avec (A) mène à la lidocaïne.

La procaine a rapidement remplacé l'usage médical de la cocaïne, car elle est moins toxique et n'entraîne pas de dépendance. On l'utilise en chirurgie, en chirurgie dentaire, en ophtalmologie et en dermatologie. Elle est le plus souvent administrée sous forme de chlorhydrate.

La première étape de sa synthèse fait intervenir l'action d'une fonction alcool (HO-(CH₂)₂N(C₂H₅)₂) sur un chlorure d'acyle :



Il se forme un composé (P) qui sera ensuite transformé en procaine lors de l'étape suivante.

Questions

- Repérer dans chaque formule semi-développée mentionnée dans le tableau, deux groupes fonctionnels et associer à chaque groupe la fonction chimique correspondante.
- Lors de la synthèse de la lidocaïne, on assiste à un passage entre deux dérivées des acides carboxyliques.
 - Identifier les deux dérivées mis en jeu.
 - Ecrire les équations chimiques des réactions modélisant les transformations qui mènent à la formation de la lidocaïne.
- Ecrire l'équation chimique de la réaction d'obtention du produit (P) au cours de la synthèse de la procaine.

EXERCICES D'ÉVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la bonne réponse.

- Un dérivé d'un acide carboxylique est:
 - un amide ;
 - un chlorure d'acyle ;
 - un ester ;
 - un aldéhyde.
- L'action d'une amine sur un chlorure d'acyle produit :
 - de l'eau ;
 - de l'ammoniac ;
 - du chlorure d'hydrogène.
- Pour synthétiser l'ester de formule $C_2H_5 - COO - C_2H_5$, on peut utiliser :
 - le chlorure d'éthanoyle et le propan-1-ol ;
 - le chlorure d'éthanoyle et le propan-2-ol ;
 - le chlorure de propanoyle et l'éthano ;
 - le chlorure d'éthanoyle et l'éthanol.
- La formule générale d'un amide monosubstitué à l'atome d'azote est :
 - $R - CONH_2$;
 - $R - CONHR'$;
 - $R - CONR'R''$.
- La réaction du chlorure d'éthanoyle avec l'éthylamine produit :
 - un ester ;
 - un acide carboxylique ;
 - un amide ;
 - un anhydride d'acide.
- Un anhydride d'acide et un alcool réagissent pour donner :
 - un amide ;
 - une amine ;
 - un ester ;
 - de l'eau.
- Pour éliminer de l'anhydride d'acide en excès dans un mélange réactionnel, on ajoute:
 - un acide carboxylique ;
 - un ester ;
 - un chlorure d'acyle ;
 - de l'eau.

8. Un ester a pour formule : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_3$.
- Le nom de l'ester est le méthanoate d'éthyle.
 - Cet ester résulte de réaction entre l'acide propanoïque et le méthanol.
 - Cet ester ne réagit pas avec l'eau.
 - On peut préparer cet ester par réaction de l'anhydride propanoïque avec le méthanol.

Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

- La réaction entre un chlorure d'acyle et une amine primaire conduit à un amide.
- L'action d'un anhydride d'acide sur une amine produit un amide non substitué.
- La réaction entre le chlorure de propanoyle et le méthylamine conduit au N-méthylpropanamide.
- Pour préparer un ester, on utilise de l'anhydride d'acide au lieu de l'acide carboxylique pour que la réaction soit rapide.
- Une amine tertiaire et un anhydride d'acide réagissent pour donner un amide.
- Lors de la synthèse d'un amide à partir d'un chlorure d'acyle, on refroidit le mélange réactionnel pour bloquer la réaction.
- On peut obtenir de l'anhydride éthanoïque par réaction entre le chlorure d'éthanoyle et l'éthanoate de sodium.
- Pour éliminer de l'anhydride d'acide en excès dans un mélange réactionnel, on ajoute un alcool.
- La pyridine est une base qui sert à piéger le chlorure d'hydrogène.
- Les anhydrides d'acides et les chlorures d'acyles réagissent difficilement avec l'eau.

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

Donner les formules semi-développées des composés suivants et indiquer leur fonction chimique.

1. Anhydride éthanoïque.
2. N-méthylpropanamide.
3. Chlorure de propanoyle.
4. Triméthylamine.
5. Ethanoate de butyle.
6. N-éthyl,N-méthylpentanamide.
7. Acide butanoïque.

Exercice n°2

Nommer les composés suivants et préciser pour chacun la fonction chimique à laquelle il appartient.

1. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.
2. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.
3. $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{NH}_2$.
4. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CONH} - \text{CH}_3$.
5. $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CONH}_2$.
6. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COCl}$.

Exercice n°3

L'acide propanoïque réagit avec l'ammoniac pour donner un composé ionique A. Le composé A est transformé en B par une décomposition thermique. Le composé B peut être obtenu aussi à partir d'un anhydride d'acide C.

1. Ecrire les équations chimiques des réactions modélisant les transformations envisagées.
2. Nommer les composés A, B et C.

Exercice n°4

Déterminer les formules semi-développées des composés **A, B, D, E, F, G, H, I, J** et **K**.

1. $\text{A} + 2 \text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 + \text{B} + \text{Cl}^-$.
2. $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{Cl} + 2 \text{D} \rightarrow \text{E} + \text{CH}_3 - \text{NH}_3^+ + \text{Cl}^-$.
3. $\text{F} + \text{G} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}$.
4. $\text{I} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{J} + \text{CH}_3 - \text{CO}_2^- + \text{K}$.

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°5

On considère les composés ci-dessous :

- a) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.
- b) $\text{CH}_3 - \text{COOCO} - \text{CH}_3$.
- c) $\text{CH}_3 - \text{CONH} - \text{CH}_3$.
- d) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$.
- e) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$.
- f) $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.
- g) $\text{H} - \text{CONH}_2$.
- h) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$.

1. Quels sont ceux qui dérivent d'acides carboxyliques?
2. Donner le nom de ces composés et préciser la formule de l'acide correspondant.
3. Préciser le réactif qu'il faut opposer à ces acides pour préparer ces composés.

Exercice n°6

Ecrire la formule semi-développée, compléter les équations chimiques et nommer le ou les composés manquants:

1. $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH} + \text{SOCl}_2 \rightarrow \dots + \dots + \dots$
2. chlorure d'éthanoyle + acétate de sodium $\rightarrow \dots + \text{NaCl}$.
3. $\text{CH}_3 - \text{COCl} + \text{méthylamine} \rightarrow \dots + \text{HCl}$.
4. acide propanoïque + éthanol $\rightarrow \text{H}_2\text{O} + \dots$
5. Anhydride éthanoïque + éthanol $\rightarrow \dots + \text{CH}_3 - \text{COOH}$
6. $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_3 + \text{CH}_3 - \text{COCl} \rightarrow \dots + \dots$
7. chlorure de propanoyle + éthanol $\rightarrow \text{HCl} + \dots$

Exercice n°7

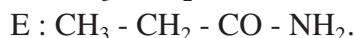
L'analyse élémentaire d'un chlorure d'acyle C a donné les pourcentages en masse suivants : carbone : 45,1 %; hydrogène : 6,6 %; oxygène : 15,0 %.

1. En déduire la formule brute de C.
2. Le composé C peut être obtenu à partir d'un acide carboxylique B.
 - a) Quelle est la formule brute de B ?
 - b) Quelles sont les formules semi-développées possibles de B ?
3. B peut être obtenu par oxydation ménagée d'un alcool A par l'ion dichromate en milieu acide. Quelles sont les formules semi-développées possibles de A ?
4. La réaction entre l'un des isomères de A et le composé C produit le butanoate de butyle. En déduire le nom et la formule semi-développée du composé C.

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°8

On considère les formules semi-développées des composés : A, B, C, D, E.



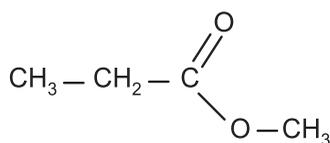
1. Préciser le nom et la fonction chimique de chaque composé.
2. Proposer comment peut-on passer du composé C :
 - a) au composé D ;
 - b) au composé E.

Exercice n°9

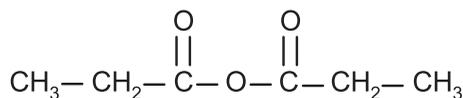
1. On veut préparer du butanoate de propyle par action d'un alcool sur un acide carboxylique.
 - a) Quel acide et quel alcool doit-on utiliser ?
 - b) Ecrire l'équation bilan de la réaction chimique correspondante et rappeler brièvement ses caractères.
2. Pour obtenir le butanoate de propyle avec un meilleur rendement, on peut remplacer l'acide carboxylique : soit par son chlorure d'acyle, soit par son anhydride d'acide.
Ecrire l'équation bilan pour chacune des deux réactions chimiques.

Exercice n°10

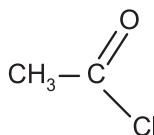
On considère les formules semi-développées suivantes :



A



B



C

1. Donner le nom et la fonction chimique de chaque composé.
2. Le composé C est préparé au laboratoire à partir d'un acide carboxylique aliphatique saturé et du chlorure de thionyle de formule SOCl_2 . Il se forme aussi le chlorure d'hydrogène et le dioxyde de soufre SO_2 .
Ecrire l'équation chimique de la réaction et préciser la formule semi-développée de l'acide.

3. a) Quel composé chimique, parmi les trois composés cités plus haut, peut être utilisé pour préparer l'éthanamide? Justifier.
 b) Ecrire l'équation chimique de la réaction modélisant la transformation mise en jeu.

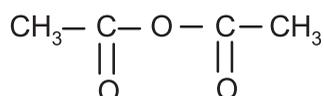
Exercice n°11

Un ester organique de formule $C_9H_yO_2$, contient 21,3 % en masse d'oxygène.

- Calculer sa masse molaire moléculaire. En déduire sa formule brute.
- L'hydrolyse de cet ester, présent dans l'huile essentielle de jasmin (figure 1) donne les composés A et B.
 Quelles sont les fonctions chimiques de ces deux corps?
- On déshydrate le composé A en présence d'anhydride phosphorique P_4O_{10} . On obtient un composé A_1 de formule :



Figure 1. Jasmin blanc.



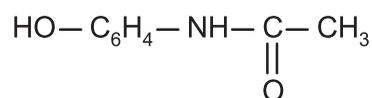
- Quelle est la fonction chimique du composé A_1 .
- En déduire la formule semi-développée et le nom du composé A.

Exercice n°12

Synthèse du paracétamol.

A- Le paracétamol est un médicament qui se rapproche de l'aspirine par ses propriétés analgésiques et antipyrétiques. Il est dépourvu d'action anti-inflammatoire. On l'obtient par action du 4-aminophénol ($HO - C_6H_4 - NH_2$) avec l'anhydride éthanoïque en milieu aqueux.

- Préciser les fonctions du 4-aminophénol.
- a) Ecrire la formule semi-développée de l'anhydride éthanoïque.
 b) Indiquer un procédé permettant de préparer de l'anhydride éthanoïque en précisant les réactifs mis en jeu.
- La formule de la molécule de paracétamol est :



Préciser les fonctions du paracétamol.

B- Dans un erlenmeyer de 250 mL, on introduit sans agitation 10 g de 4-aminophénol, 30 mL d'eau et 12 mL d'anhydride éthanoïque.

On chauffe le mélange pendant une vingtaine de minute environ. Après refroidissement du mélange dans de l'eau glacée, on obtient 10,8 g de paracétamol solide.

B-1. Ecrire l'équation chimique de la réaction entre le 4-aminophénol et l'anhydride éthanoïque.

B-2 Calculer les quantités initiales des réactifs utilisés.

B-3 Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.

B-4.a) Préciser le réactif limitant.

b) Calculer l'avancement final x_f de la réaction.

c) Déterminer la masse de paracétamol si la réaction était totale.

d) Déduire le taux d'avancement final de la réaction.

Données :

Composé	Anhydride éthanoïque	Paracétamol	4-aminophénol
Masses molaires en g.mol^{-1}	102	151	109
Masse volumique en g.cm^{-3}	1,082		