

ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

EXERCICE 1

Les esters ont souvent une odeur agréable et sont généralement à l'origine de l'arôme naturel des fruits. Ils sont aussi utilisés pour la synthèse des arômes et dans la parfumerie. On les synthétise généralement à partir des acides carboxyliques ou de dérivés d'acides carboxyliques.

Un ester E a pour formule générale RCOOR' . Sa masse molaire moléculaire est $M(\text{E}) = 102 \text{ g.mol}^{-1}$. Par hydrolyse, cet ester donne deux composés A et B.

1. Rappeler les caractéristiques de la réaction d'hydrolyse de l'ester puis écrire son équation bilan.

2. Le composé A est un acide carboxylique. Il est isolé puis séché. On en prélève une masse $m = 2,96 \text{ g}$ que l'on dissout dans de l'eau pure. On obtient ainsi une solution de volume $V = 100 \text{ mL}$. On dose un volume $V_a = 10 \text{ mL}$ de cette solution de A par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique $C_b = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence a lieu lorsqu'on a versé un volume $V_b = 20 \text{ mL}$ de la solution d'hydroxyde de sodium.

2.1. Montrer que la masse molaire du composé A vaut $M(\text{A}) = 74 \text{ g.mol}^{-1}$.

En déduire la formule brute, la formule semi-développée et le nom du composé A.

2.2. Ecrire la formule semi-développée du composé B et le nommer.

2.3. Déterminer la formule semi-développée de l'ester E ; nommer le.

2.4. Proposer deux dérivés de l'acide A qui, par action sur B, conduiraient à E.

2.5. Ecrire les équations des réactions conduisant à l'ester E à partir des dérivés proposés à la question précédente. Rappeler les caractéristiques de ces réactions à celles de l'estérification directe.

EXERCICE 2

Un composé organique A de formule générale $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ possède la composition centésimale massique suivante : $\%C = 40,91$; $\%H = 4,54$.

1° Trouver la formule brute de A sachant que sa masse molaire est égale à 88 g.mol^{-1} .

2° L'hydrolyse de A donne deux composés organiques A_1 et A_2 . On sépare A_1 et A_2 par une méthode appropriée. Afin d'identifier A_1 et A_2 on réalise les expériences ci-après :

- On fait réagir sur A_1 du penta chlorure de phosphore, on obtient un composé organique B de masse molaire $M_B = 64,5 \text{ g/mol}$.

- On fait réagir sur A_2 une solution concentrée d'ammoniac et on chauffe, on obtient un composé organique C.

Quelques gouttes de BBT additionnées à A_2 donnent une couleur jaune.

a. Quelles sont les fonctions chimiques des composés A, A_1 , A_2 , B et C ?

b. Déterminer les formules semi développées de A_1 , A_2 , A et C.

c. Ecrire les équations des réactions et nommer les produits formés.

3° On fait réagir A_2 et le 3-méthylbutan-1-ol, on obtient un composé D dont la saveur et l'odeur sont celles de la banane.

a. Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit.

b. Donner la fonction chimique et le nom du produit D.

c. Sur le plan industriel cette réaction présenterait deux inconvénients. Lesquels ?

4° Afin d'éviter ces inconvénients, il est possible de synthétiser le composé D en remplaçant l'un des réactifs par un dérivé chloré plus efficace.

a. Ecrire la formule semi développée de ce dérivé chloré.

b. Ecrire l'équation bilan de cette réaction.

EXERCICE 3

Données : en g.mol^{-1} $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{N}) = 14$

Masse volumique de l'anhydride éthanoïque $\rho_1 = 1,08 \text{ g.mL}^{-1}$.

Masse volumique de l'aniline $\rho_2 = 1,02 \text{ g.mL}^{-1}$.

L'acétanilide est un principe actif qui a été utilisé pour lutter contre les douleurs et la fièvre sous le nom antifebrine, de formule semi-développée : $C_6H_5-NH-CO-CH_3$.

1. Retrouver les formules semi-développées et nommer l'acide carboxylique et l'amine dont il est issu.
2. Proposer une méthode de synthèse rapide et efficace de l'acétanilide et écrire l'équation bilan correspondante. (On envisagera deux possibilités).
3. Dans un réacteur, on introduit un volume $V_1 = 15$ mL de l'anhydride éthanoïque et un volume $V = 10$ mL d'aniline $C_6H_5-NH_2$ et un solvant approprié. Après expérience, la masse d'acétanilide pur isolé est de $m = 12,7$ g.
 - a. Rappeler l'équation bilan de la synthèse.
 - b. Calculer les quantités de matière des réactifs et montrer que l'un des réactifs est en excès.
 - c. Déterminer le rendement de la synthèse par rapport au réactif limitant.

EXERCICE 4

Données : masses molaires atomiques en $g \cdot mol^{-1}$: H : 1 ; C : 12 ; O : 16

On veut identifier un corps A dont la molécule est à chaîne carbonée saturée et ne possède qu'une seule fonction organique.

1. Quand on fait réagir l'acide éthanoïque sur le corps A, il se forme un ester et de l'eau.
 - 1.1. Quel est le nom de cette réaction ? Donner la famille du corps A. (0,5 pt)
 - 1.2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction (on utilisera pour A sa formule générale)
Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ? (0,5 pt)
 - 1.3. A l'état initial, on avait mélangé $V = 150$ mL d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $C = 5 \cdot 10^{-1} mol \cdot L^{-1}$ avec $m_A = 3,70$ g du corps A. A l'équilibre, il reste $n'_1 = 5 \cdot 10^{-2} mol$ d'acide éthanoïque et $m'_A = 1,85$ g du corps A qui n'ont pas réagi.
 - a) A partir de ces données, montrer que la masse molaire moléculaire du corps A est $M_A = 74 g \cdot mol^{-1}$. (1 pt)
 - b) En déduire les formules semi-développées possibles pour le corps A. (0,5 pt)
 - c) Une autre étude a montré que la molécule de A est chirale. Quel est le nom du corps A ? (0,5 pt)
2. Le dichromate de potassium en milieu acide a été utilisé pour déterminer la quantité de matière du corps A qui n'avait pas réagi à l'équilibre (question 1.3.). Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre le dichromate de potassium en milieu acide avec le corps A.
Les couples rédox mis en jeu sont : $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$ et $C_4H_{10}O / C_4H_8O$. (0,5 pt)
3. Ecrire l'équation-bilan d'une réaction plus avantageuse pour obtenir un ester et qui aurait pu être utilisée à la place de celle de la première question. En quoi est-elle plus avantageuse ? Donner le nom du réactif utilisé. (0,5 pt)

EXERCICE 5

On fait réagir de l'éthanol A sur un composé organique B. On obtient l'acide butanoïque C et un composé organique D. l'hydrolyse du composé D donne les produits A et C.

1. Préciser les fonctions chimiques des composés B et D. En déduire les formules et les noms des composés B, C et D.
2. Écrire l'équations-bilan de la réaction de A sur le composé organique B. Cette réaction est-elle totale ?
3. Écrire l'équations-bilan de la réaction d'hydrolyse du composé D. Donner les caractéristiques de cette réaction ?

On fait réagir le 2-méthylpropanoate d'éthyle avec une solution concentrée de soude. Il se forme le composé A et un nouveau corps E.

4. Comment appelle-t-on ce type de réaction ? Donner les caractéristiques de la réaction.

5. Écrire l'équation-bilan de la réaction et donner le nom de E.

L'acide butanoïque C peut réagir avec le propan-1, 2,3-triol en donnant un composé organique F et de l'eau.

6. Écrire l'équation-bilan de la réaction.

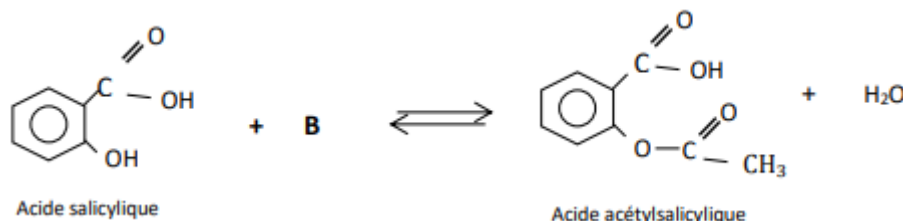
7. Dans quelle famille organique classe-t-on le corps F ?

EXERCICE 6

L'acide acétylsalicylique plus connu sous le nom commercial d'aspirine, est la substance active de nombreux médicaments aux propriétés antalgiques (contre la douleur), antipyrétiques (contre la fièvre), anti inflammatoires à forte dose et antiagrégants plaquettaires (fluidifiants du sang).

Données : masse molaire de l'acide acétylsalicylique $M_{asp} = 180 \text{ g.mol}^{-1}$; masse molaire de l'acide salicylique $M_{acide} = 138 \text{ g.mol}^{-1}$; masse molaire de l'anhydride éthanoïque $M_{anh} = 102 \text{ g.mol}^{-1}$: $\rho_{eau} = 1 \text{ Kg.L}^{-1}$ En 1853, Gerhardt réussit la synthèse de l'acide acétylsalicylique en faisant réagir l'acide salicylique avec un composé organique B. Le composé organique B qui peut, par ailleurs, être obtenu par une oxydation ménagée d'un alcool par un excès de permanganate de potassium en milieu acide, ne donne pas de test positif avec la DNPH.

1.1. L'équation de la réaction de synthèse de l'aspirine est :



1.1.1. Quel nom donne-t-on à cette réaction ? Préciser la signification de la double flèche et indiquer en quoi cela peut être un inconvénient lors de la fabrication industrielle de l'aspirine.

1.1.2. Ecrire la formule semi développée du composé organique B ? En déduire le nom de l'alcool pouvant donner B par oxydation ménagée.

1.2. En 1897, Hoffmann met au point un nouveau procédé d'obtention de l'acide acétylsalicylique commercialisé en 1899 sous le nom d'aspirine. Il remplace le composé organique B par l'anhydride éthanoïque.

1.2.1. Ecrire, en utilisant les formules semi développées, l'équation-bilan de la réaction réalisée par Hoffmann.

1.2.2. Quel (s) intérêt(s) présente la réaction d'Hoffmann par rapport à celle de Gerhardt.

1.3. Des élèves décident, sous la supervision de leur professeur, de synthétiser l'acide acétylsalicylique en utilisant le procédé de Hoffmann. Pour cela, ils utilisent de l'anhydride éthanoïque de volume $V = 12,0 \text{ mL}$, de densité $d = 1,08$ et de l'acide salicylique de masse $m_s = 10,0 \text{ g}$. La masse d'aspirine obtenue, après filtration, est $m_a = 8,0 \text{ g}$.

1.3.1. Calculer les quantités de matière de l'acide salicylique et de l'anhydride. Préciser le réactif limitant.

1.3.2. Déterminer le rendement de la réaction.

EXERCICE 7

On souhaite préparer un composé A, le N-éthyl-2-méthylpropanamide à partir d'un alcool B.

1.1. Donner la formule semi-développée et la fonction chimique du composé A.

1.2. Plusieurs étapes sont nécessaires afin de réaliser la synthèse de A.

1.2.1. On réalise d'abord l'oxydation ménagée d'un composé **B** en le faisant réagir avec un excès d'une solution acidifiée de dichromate de potassium. On obtient un composé organique **C**. Donner les formules semi-développées des composés **B** et **C**. Quel est le nom de **B** ?

1.2.2. On fait ensuite réagir **C** avec une amine. Un composé **D**, intermédiaire entre **C** et **A**, est alors obtenu. Ecrire l'équation bilan de la réaction correspondante. Donner le nom de **D**.

1.3. Enfin, la déshydratation du composé **D** par chauffage conduit au composé **A**.

1.3.1. Déterminer la masse du produit **A** obtenu, à partir de 40g de **D**, si le rendement de cette réaction est de 78%.

1.3.2. Ecrire l'équation d'hydrolyse de **A** et nommer les produits obtenus.

1.3.3. Dans la pratique il est possible d'utiliser à la place du composé **C** un dérivé **E** de ce dernier obtenu par action du chlorure de thionyle sur **C**. Justifier ce choix et nommer le composé **E**.

On donne les masses molaires : $M_C=12\text{g mol}^{-1}$, $M_O=16\text{g mol}^{-1}$; $M_H=1\text{g mol}^{-1}$; $M_N=14\text{g mol}^{-1}$

EXERCICE 8

L'objectif de l'exercice est de déterminer la formule semi-développée d'un composé **A** de formule brute $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ utilisé comme médicament antalgique, antipyrétique et analgésique

1° Que signifient les termes antalgique, antipyrétique et analgésique.

2° L'hydrolyse de **A** conduit à deux composés organiques notés **B** et **C** que l'on sépare par une méthode appropriée. Pour identifier **B** et **C**, on effectue les opérations suivantes :

- **B** donne une couleur jaune avec quelques gouttes de BBT. La microanalyse de **B** montre que sa molécule ne contient que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. La combustion complète de 6g de **B** donne 8,8g de dioxyde de carbone et 3,6g d'eau.

- La microanalyse de **C** indique qu'il contient un noyau aromatique sur lequel sont greffés des groupes fonctionnels en position 1,4 ou para. La synthèse de **C** peut se faire à partir de l'aniline, amine aromatique la plus simple.

a. Ecrire l'équation-bilan de la combustion de **B** puis en déduire sa formule semi développée ainsi que son nom.

b. Donner la formule semi-développée et le nom officiel de l'aniline et de **C**.

c. Donner la formule semi-développée de **A** sachant qu'il contient une liaison importante présente dans les protéines. Quelle est son nom officielle et son nom usuel.

3°a. La synthèse organique de **A** peut se faire par réaction directe entre **B** et **C**, mais cette méthode présente deux inconvénients. Lesquels ?

b. Quelle masse de **B** faut-il disposer pour obtenir 500g de **A** sachant que le rendement de la réaction est de 90%.

c. Proposer deux autres méthodes de synthèse rapide et totale de **A**. Nommer les réactifs utilisés.

4° On réalise maintenant l'hydrolyse de **A** en milieu basique (en présence de NaOH). Par analogie avec la saponification, écrire l'équation-bilan et nommer les produits formés.

Données : Masse molaire atomique (en g mol^{-1}) : $M_{\text{Na}} = 23$; $M_{\text{O}} = 16$;

