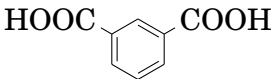


LES ACIDES CARBOXYLIQUES

«L'idéal n'est pas de tout faire, mais de bien faire ce que l'on connaît»

PARTIE A : EVALUATIONS DES SAVOIRS ET SAVOIR-FAIRE

Exercice 1 : Nomenclature et préparation des dérivés d'acides carboxylique

- Le groupe carboxyle a une structure :
a) linéaire b) tétraédrique c) plane
- L'acide le plus fort est :
a) $\text{CH}_3\text{-COOH}$ b) $\text{CH}_2\text{Cl-COOH}$ c) $\text{CHCl}_2\text{-COOH}$ d) $\text{CCl}_3\text{-COOH}$
- Nommer les composés suivants :
a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-O-CO-CH}_2\text{-CH}_3$ b)  c) $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{-CH}_2\text{-COCl}$
d) $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{-CO-O-CO-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{-CH}_3$ e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{N}}}\text{-C}_2\text{H}_5$
- Ecrire les formules semi-développées des composés suivants :
a) acide 3,4-diméthylpentanoïque b) N-éthyl N-méthyléthanimide
c) anhydride benzoïque d) pentanoate de 2-méthylbutyle
e) benzoate de 2-méthylpropyle f) N-éthyl-2-méthylpentanamide
- Indiquer pour chacune des réactions suivantes le nom et la formule semi-développée des composés représentés par les lettres A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L et M.
a. chlorure de propyle + A $\rightarrow$ propanoate de méthyle + B
b. acide benzoïque + $\text{SOCl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{HCl} + \text{C}$
c. éthanoate de propyle + D $\rightarrow$ éthanoate de sodium + propan-1-ol
d. acide éthanoïque + chlorure d'éthanoyle $\rightarrow \text{E} + \text{HCl}$
e. Chlorure d'éthanoyle + N-méthyléthylamine $\rightarrow \text{F} + \text{G}$
f. anhydride éthanoïque + aniline $\rightarrow \text{H} + \text{I}$
g. chlorure d'éthanoyle + éthanoate de sodium $\rightarrow (\text{Na}^+ + \text{Cl}^-) + \text{J}$
h. anhydride éthanoïque + méthanol $\rightarrow$ acide éthanoïque + K
i. acide 2-méthylpropanoïque + $\text{PCl}_5 \rightarrow \text{POCl}_3 + \text{HCl}$
j. acide éthanoïque + $\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{M} + 2\text{HPO}_3$

Exercice 2 :

- L'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide 3-méthylbutanoïque conduit à un composé A.
1.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
1.2. Nommer le composé A.
- La réaction entre le composé A et le composé B (issu de l'hydratation du propène étant le composé majoritaire) conduit au composé organique C.
2.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction après avoir identifié le composé B. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?
2.2. Nommer le composé C.
2.3. Quelle masse de composé C peut-on obtenir à partir de 1,5g du composé A ?
- L'action d'une solution aqueuse de d'hydroxyde de potassium sur le composé C conduit à un composé organique D.

- 3.1. De quel type de réaction s'agit-il?
- 3.2. Ecrire l'équation de la réaction et nommer le composé D.
- 3.3. Quelle masse de composé D peut-on obtenir à partir de 20g du composé C si le rendement est de 79%?
4. La déshydratation de l'acide 3-méthylbutanoïque en présence du décaoxyde de tétraphosphore (P_4O_{10}) conduit à un composé organique E et de l'eau.
 - 4.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
 - 4.2. Nommer le composé E.

Exercice 3 :

Soit un composé A de formule C_nH_{2n}

1. Par action de l'eau sur A, en présence d'acide sulfurique, on obtient un corps B.
 - 1.1. Donner la formule brute de B sachant qu'il contient en masse 60% de carbone.
 - 1.2. Quelles sont les formules semi-développées de B.
2. On réalise l'oxydation catalytique à l'air et l'oxydation ménagée par déshydrogénation de B et on obtient trois composés C, D et E.
 - C donne un précipité avec la 2,4-DNPH et est sans action sur le réactif de schiff.
 - D donne un précipité brun avec le réactif de Tollens.
 - Le papier pH rougit en présence de E.
 - 2.1. Identifiez ces composés (noms, formules semi développées).
 - 2.2. L'un des composés ci-dessus (C, D et E) réagit avec le chlorure de thionyle. Ecrire l'équation de la réaction et donnez le nom du composé obtenu.
 - 2.3. La déshydratation intermoléculaire entre deux molécules du composé réagissant avec le chlorure de thionyle donne un composé F. Ecrire l'équation bilan de la réaction et donnez le nom du composé F.
 - 2.4. L'action de F sur l'ammoniac donne deux composé G et G'. Donnez la formule semi-développée et le nom de G sachant qu'il ne rougit pas le papier pH.
3. L'action du chlorure d'adipyle ($C_6H_8O_2Cl_2$) sur l'hexane-1,6-diamine conduit à la formation du nylon 6,6 qui est un polyamide.
 - 3.1. Donnez la formule semi-développée et le nom systématique du chlorure d'adipyle.
 - 3.2. Donnez le motif du nylon 6,6.

Exercice 4 :

Au cours de la combustion complète de 7,4 g d'un alcool saturé de formule générale $C_nH_{2n+1}OH$, il s'est formé 8,96 L de dioxyde de carbone, volume mesuré dans les conditions normales de température et de pression.

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction.
En déduire la formule brute de cet alcool.
2. Écrire les formules semi-développées de tous les isomères alcools de cette molécule et préciser la classe de chacun d'eux?
3. L'isomère alcool secondaire subit une oxydation ménagée par une solution diluée de dichromate de potassium en milieu acide.
 - 3.1. Écrire l'équation-bilan de la réaction
 - 3.2. Donner la nature du produit organique ainsi formé.
 - Quelle est, parmi les réactifs suivants, celui qui permettrait d'identifier ce produit en solution aqueuse : **a)** 2,4-DNPH **b)** Liqueur de Fehling **c)** Réactif de Tollens?

4. L'isomère alcool tertiaire peut être obtenu par hydratation en milieu acide d'un alcène
- Nommer cet alcène
5. Le butan-1-ol subit une oxydation ménagée par une solution oxydante de permanganate de potassium en excès en milieu acide, pour donner un produit organique B
 - 5.1. Écrire l'équation-bilan de la réaction et nommer le produit B
 - 5.2. Le traitement du produit B par l'éthylamine conduit à un composé C qui, chauffé à 210° se déshydrate pour donner un composé D.
 - Écrire les équations-bilans de ces deux réactions
 - Nommer les produits C et D
 - Donner la nature du composé D
 - 5.3. Au cours des réactions précédentes, on a obtenu 28,5 g de composé D avec un rendement de 80%.
 - Déterminer la masse du composé B utilisé.

Données : Volume molaire : $V_0 = 22,4$ L/mol Masses molaires atomiques en g/mol : O : 16

Exercice 5 :

Le formiate (ou méthanoate) d'éthyle est un ester à odeur de rhum, très peu soluble dans l'eau. On veut le préparer par action d'un acide A sur un alcool B.

1. Écrire l'équation-bilan de la synthèse de cet ester. Donner les noms de A et de B.
2. Dans un ballon, on mélange 20 ml de A et un volume V_B de B.
 - 2.1. Déterminer V_B pour que le mélange soit équimolaire.
 - 2.2. On ajoute à ce mélange environ 1 ml d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce puis on réalise un mélange à reflux. Donner le rôle : **a)** de l'acide sulfurique **b)** de la pierre ponce **c)** du chauffage à reflux
3. Calculer la masse d'ester obtenue si la réaction était totale.
4. On récupère en réalité 25,4 g d'ester. Déterminer le rendement de la réaction.
5. On recommence l'expérience en adaptant au ballon un dispositif de distillation fractionnée permettant d'éliminer, au fur et à mesure, l'ester formé.
 - 5.1. En justifiant votre réponse, indiquer l'effet du dispositif sur le rendement de la réaction.
 - 5.2. Citer une autre méthode permettant d'augmenter le rendement de la réaction d'estérification.
6. On traite l'acide A avec le chlorure de thionyle (SOCl_2) et on obtient un composé C.
 - 6.1. Écrire l'équation-bilan de la réaction, ensuite donner le nom et la fonction chimique du composé C.
 - 6.2. Écrire l'équation-bilan de la réaction de C sur B puis, donner les caractéristiques de cette réaction.
 - 6.3. Le composé C réagit avec le diéthylamine ($\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ pour donner un autre composé organique D, écrire l'équation-bilan de cette réaction et donner le nom et la nature du composé D.
7. Deux molécules d'acide carboxyliques A sont déshydratées en présence du décaoxyde de phosphore (P_4O_{10}) pour donner un composé E.
 - 7.1. Écrire l'équation-bilan de la réaction, ensuite donner le nom et la fonction chimique du composé E.
 - 7.2. Écrire l'équation-bilan de la réaction de E sur B

Données : Masses volumiques respectives de A et de B : $\rho_A = 1,2$ g.cm⁻³; $\rho_B = 0,79$ g.cm⁻³.

PARTIE B : EVALUATION DES COMPETENCES

SITUATION PROBLEME : LES MEFAITS DE LA SUEUR

Les esters ont souvent une odeur nettement fruitée. De ce fait, on les emploie fréquemment pour reproduire les arômes de fruits, notamment dans l'industrie alimentaire. En parfumerie, ils ne sont utilisés que pour les parfums bon marché. La raison en est purement chimique : le groupe ester, très peu stable vis-à-vis de la transpiration . . . , se dégrade en donnant notamment l'acide carboxylique précurseur de l'ester, lequel généralement n'a pas une odeur agréable. Les ingrédients des parfums les plus chers, composés d'huiles essentielles, ne présentent pas ce désagrément. L'acétate de 3-méthylbutyle ou acétate d'isoamyle est souvent désigné sous le nom d'essence de banane (parfois de poire) : il possède une odeur très fruitée et caractéristique... Cet ester entre dans la composition de nombreuses odeurs artificielles, par exemple celle du parfum artificiel d'ananas.

Tâches à assumer :

Tâche 1 : Les esters de l'acide butanoïque (butanoates d'éthyle et de méthyle) sentent l'ananas et la pomme, l'acide butyrique(ou acide butanoïque) a, par contre, une forte odeur de beurre rance . . .

1. Donner la formule semi-développée du butanoate d'éthyle. Entourer le groupe ester et nommer la caractéristique correspondante.
2. Comment appelle-t-on la réaction de « dégradation » d'un ester en présence d'eau (issue de la transpiration)? Ecrire l'équation-bilan de cette réaction pour le butanoate d'éthyle et donner ses caractéristiques.
3. Ecrire les formules semi-développées et les noms de l'acide et l'alcool qui réagissent pour donner l'acétate d'isoamyle.

Tâche 2 : On se propose à présent de préparer au laboratoire l'acétate d'isoamyle.

Composé	Masse volumique en g/ml	Solubilité dans l'eau	Masses molaires en g/mol
Acide éthanoïque	1,05	Très grande	60
3-méthylbutan-1-ol	0,81	Faible	88
Acétate d'isoamyle	0,87	Très faible	130
Eau	1		18

On place 8,8g de 3-méthylbutan-1-ol et 22,8 ml d'acide éthanoïque pur dans un ballon. On ajoute 2 ml d'acide sulfurique, puis quelques grains de pierre ponce. On réalise pendant 2 heures un chauffage à reflux du mélange réactionnel. On laisse refroidir le ballon. On verse son contenu dans un bécher contenant environ 50 ml d'eau glacée tout en retenant les grains de pierre ponce. On agite doucement puis on réalise la décantation du mélange en le transvasant dans une ampoule à décanter. Deux phases alors se séparent : une phase aqueuse et une phase organique contenant l'ester.

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'estérification.
2. Montrer que l'acide éthanoïque est le réactif est en excès.
3. Définir le rendement de l'estérification et calculer sa valeur.
4. Donner l'utilité d'un chauffage, puis du reflux.

Tâche 3 : La phase organique est introduite dans une ampoule à décanter et on réalise son lavage en y ajoutant environ 50 ml d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$)... Après filtration et purification, on obtient 10,4 g d'ester.

1. Donner le rôle du lavage et écrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu.
2. On fait réagir l'acide éthanoïque avec le pentachlorure de phosphore. Ecrire l'équation bilan de la réaction, puis nommer le produit principal A de la réaction et donner sa nature.
3. Le composé A réagit avec le 3-méthylbutan-1-ol pour donner un composé organique B. Ecrire l'équation-bilan de la réaction et comparer les caractéristiques de cette réaction à celles de la réaction de la question 1.