

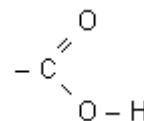


## Chapitre 16: Comment synthétiser des acides carboxyliques ?

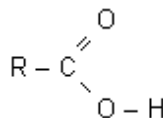
### I. Les acides carboxyliques.

#### 1. Nomenclature.

Un acide carboxylique est caractérisé par son groupement fonctionnel appelé groupe carboxyle :



La formule générale d'un acide carboxylique (organique) est :



R peut être un atome H ou un groupes hydrocarboné.

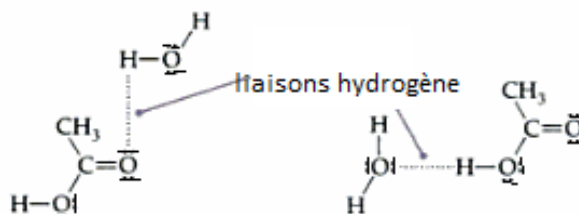
Le nom de cet acide dérive de celui de l'alcane de même chaîne carbonée en remplaçant le -e final de l'alcane par la terminaison -oïque et précédé du mot « acide » .

acide butanoïque (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	$\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{O} \\   &   &   & \parallel \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} \\   &   &   & \backslash \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{O}-\text{H} \end{array}$
acide 4-méthylpentanoïque	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$

#### 2. Quelle est la solubilité des acides carboxyliques dans l'eau?

L'acide éthanoïque (10 % environ du vinaigre) est très soluble dans l'eau.

Cette solubilité est due à l'établissement de liaison hydrogène entre les molécules d'eau (solvant polaire) et le groupe carboxyle. Le groupe carboxyle est hydrophile.



L'acide pentanoïque (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH) est-t-il plus soluble que l'acide éthanoïque?

La chaîne carbonée de l'acide carboxylique est apolaire, elle est donc hydrophobe. L'acide pentanoïque est donc moins soluble que l'acide éthanoïque car sa chaîne carbonée hydrophobe est plus longue que la chaîne carbonée de l'acide éthanoïque.

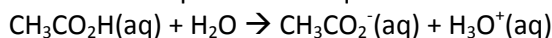
**La solubilité des acides carboxyliques dans l'eau est due au groupe carboxyle qui est hydrophile. Ce groupe établit des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau**

**La solubilité des acides carboxyliques diminue lorsque la longueur de la chaîne carbonée augmente.**

#### 3. Pourquoi les acides carboxyliques sont-ils « acide » ?

Le pH des acides carboxyliques est inférieur à 7. On dit que la solution est acide.

L'acide éthanoïque réagit avec l'eau suivant l'équation chimique:



Il y a production d'ion oxonium (ou hydronium) H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ; ces ions sont responsables de l'acidité d'une solution. On dit que la molécule d'acide s'ionise.

**Le caractère acide d'une solution aqueuse d'acide carboxylique est dû à son ionisation au contact des molécules d'eau. Il y a production d'ions oxonium (ou hydronium) H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Le pH de la solution diminue.**



## II. Quelques familles de composés chimiques oxygénés

Alcools, aldéhydes, cétones : nomenclature, oxydations.

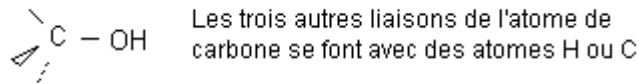
- Nommer des alcools, aldéhydes, cétones et acides carboxyliques.
- Reconnaître la classe d'un alcool.

Acides carboxyliques : nomenclature, caractère acide, solubilité et pH.

### 1. Les alcools.

#### a) Définition

Un alcool est un hydrocarbure possédant le groupement -OH :



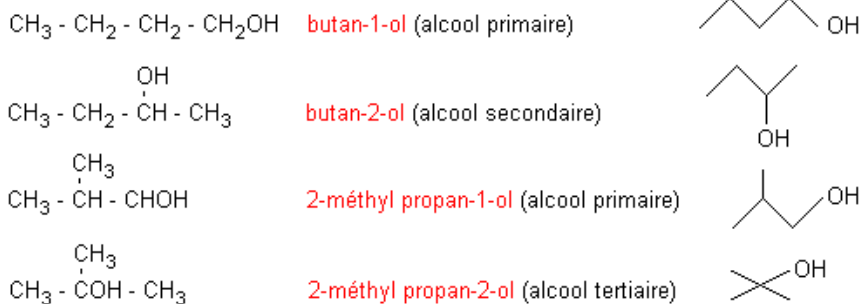
#### b) Classe d'un alcool

La classe d'un alcool est celle de l'atome de carbone fonctionnel (relié au groupe - OH).

Si cet atome de carbone est relié à un seul C, il est primaire. L'alcool est alors primaire.

L'alcool peut être secondaire ou tertiaire.

Nommons et classons les alcools de formule brute  $C_4H_{10}O$ .



### 2. Les aldéhydes et cétones.

#### a) Quelle entre aldéhyde et cétone ?

nom	modèle éclaté	formule brute	groupe caractéristique
aldéhyde <u>éthanal</u> (produit par les plantes)		$C_2H_4O$	groupe carbonyle 
cétone propanone (produit par les plantes)		$C_3H_6O$	groupe carbonyle 

Les aldéhydes et les cétones sont des composés oxygénés qui contiennent le groupe carbonyle

Ils sont appelés **composés carbonylés**.

Le carbone fonctionnel est celui du **groupe carbonyle**. Il est **trigonal** (lié à 3 autres atomes).

**Un composé carbonylé dont le carbone fonctionnel est lié à au moins un atome d'hydrogène est un aldéhyde.**

Sa formule générale est:	Exemple: le méthanal	l'éthanal
$\begin{array}{c} H \\   \\ C=O \\   \\ R \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\    \\ H-C-H \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\    \\ H_3C-C-H \end{array}$
R: hydrogène ou chaîne carbonée		



Un composé carbonylé dont le carbone fonctionnel est lié à 2 atomes de carbone est une cétone.

<p>Sa formule générale est:</p> $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$ <p>R et R' : chaîne carbonée</p>	<p>Exemple: le pentan-2-one</p> $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
--	--

### b) 2) règles de nomenclature des aldéhydes et cétones

Pour établir le nom des composés carbonylés que sont les aldéhydes et cétones

1. on recherche la chaîne la plus longue comportant l'atome de carbone fonctionnel
2. on numérote les atomes de carbone en minimisant l'indice du carbone fonctionnel
3. on repère les ramifications alkyle sur la chaîne principale, on écrit le numéro du carbone portant la ramification, puis un tiret et enfin le nom de la ramification avant le nom de la chaîne principale.
4. on remplace le e de l'alcane correspondant par la terminaison « al » pour les aldéhydes et « one » pour les cétones.

Exemples:

formule semi-développée	nom
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	pentan-3-one
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{H} \end{array}$	2-méthylbutanal
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-méthylbutan-2-one
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4,4-diméthylpentanal

## III. La réaction d'oxydation en chimie organique.

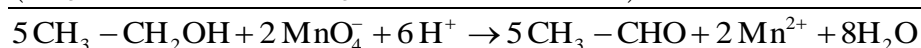
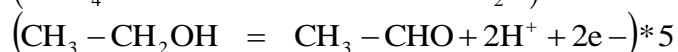
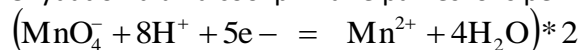
### 1. Etude théorique de l'oxydation d'un alcool.

- Écrire l'équation de la réaction d'oxydation d'un alcool et d'un aldéhyde.

Lors d'une oxydation, la chaîne carbonée de la molécule est préservée. Seul le groupement fonctionnel alcool est transformé.

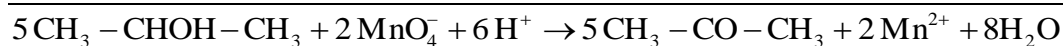
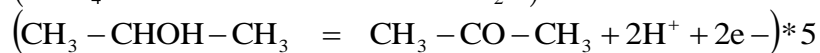
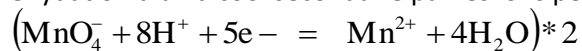
- l'alcool primaire est oxydé en aldéhyde puis en acide carboxylique si les conditions de l'expérience le permettent
- l'alcool secondaire est oxydé en cétone
- l'alcool tertiaire n'est pas oxydable

Oxydation d'un alcool primaire par les ions permanganate





Oxydation d'un alcool secondaire par les ions permanganate



## 2. Etude du protocole de synthèse d'un acide carboxylique ou d'une cétone.

- Pratiquer une démarche expérimentale pour : - extraire un acide carboxylique d'un mélange ; - oxyder un alcool ou un aldéhyde ; - mettre en évidence par des tests caractéristiques ou une CCM un ou des produits issus de l'oxydation d'un alcool ; - déterminer la valeur du rendement d'une synthèse.
- Réaliser une extraction par solvant, un chauffage à reflux, une filtration sous vide, une CCM, une distillation en justifiant du choix du matériel à utiliser.
- Argumenter à propos d'une synthèse en utilisant des données physico-chimiques et de sécurité.

### a) Les principales méthodes d'extraction d'une molécule.

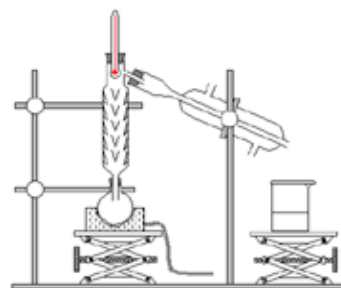
#### L'hydrodistillation et distillation.

L'hydrodistillation ou entrainement à la vapeur d'eau :

On ajoute de l'eau au mélange de départ et l'on fabrique de la vapeur d'eau en chauffant.

La vapeur d'eau entraîne les espèces organiques qui se retrouvent dans le condensat.

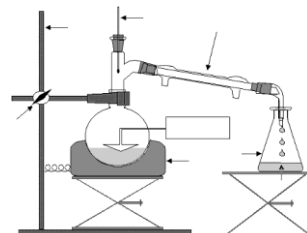
On utilise en général ce montage pour extraire les huiles essentielles. L'huile n'est pas soluble à l'eau, on obtient ainsi 2 phases que l'on peut séparer grâce à la densité.



-  *Ne pas confondre avec la distillation.*

Les constituants sont séparés du fait de leur différence de température d'ébullition.

On utilise ce montage pour récupérer les différents constituants du pétrole. Ce montage permet de caractériser la substance à l'aide de Teb.



#### Extraction par solvant.

La substance chimique à extraire a une **solubilité** plus grande dans le solvant ajouté. On utilise une ampoule à décanter pour récupérer la solution.

On utilise ce montage pour extraire une solution diluée dans un solvant. Le solvant ajouté ne doit pas être miscible avec le solvant de départ afin d'obtenir 2 solutions hétérogènes.

Lorsque deux liquides non miscibles sont introduits dans le même récipient, celui dont la densité  $d$  est la plus petite constituera la phase supérieure (elle sera en haut)

*La densité  $d$  d'un corps liquide ou solide est égale au quotient de la masse  $m$  d'un volume  $V$*

*de ce corps par la masse du même volume d'eau :  $d = \frac{m}{m_0}$  La densité s'exprime sans unité.*



La solubilité  $s$  d'une espèce dans un solvant est égale à la concentration massique d'une solution saturée (exprimée en g/L)

*La substance chimique à extraire a une solubilité plus grande dans le solvant ajouté. Ce solvant doit être non miscible avec la solution de départ.*



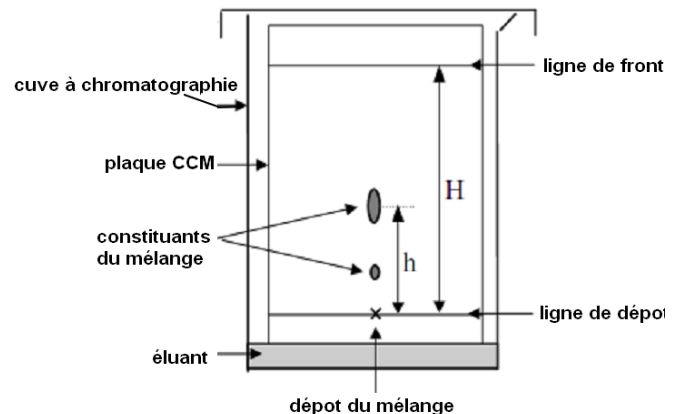
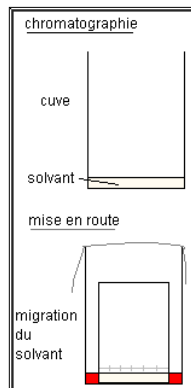
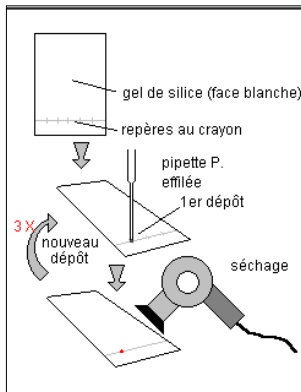
### b) Mise en évidence d'une molécule.

#### Chromatographie sur couche mince ou sur papier.

La chromatographie est une méthode physique de séparation basée sur les différences d'affinités des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire ou fixe, l'autre mobile.

La technique repose sur des phénomènes de partage. L'échantillon à tester, mis en solution dans le solvant, est déposé en un point repère du papier et l'éluant, qui se déplace par capillarité, fait migrer les composants de l'échantillon à des vitesses variables selon leur solubilité.

Pour réaliser une chromatographie :

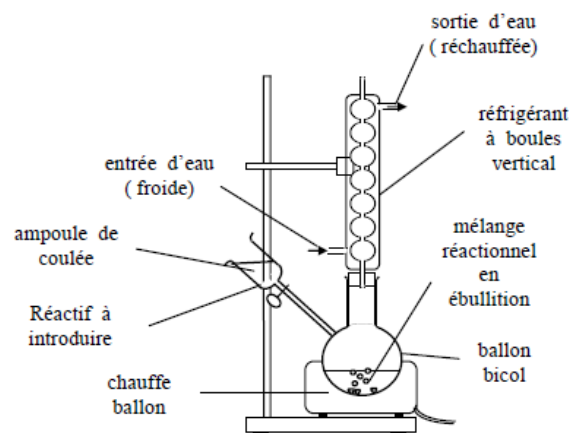


Les constituants sont caractérisés par la valeur du rapport frontal en fonction de l'éluant :  $R_f = h/H$

Test caractéristiques.

### c) Le montage à reflux.

- Il permet au mélange réactionnel d'évoluer avec la **plus grande vitesse possible** en le portant à la **température la plus élevée possible**, celle de son ébullition (intervention du **facteur cinétique température**)
- Il **recondense les vapeurs afin d'éviter toute perte de réactifs et de produits** : le dispositif de condensation est un **réfrigérant à boules** (vertical); la vapeur, s'élève et, en se condensant, retombe ou **reflue** dans le récipient contenant le mélange réactionnel (d'où le nom de « montage à reflux »).







Dans les montages à reflux :

- la circulation d'eau se fait **de bas en haut** afin d'éviter des bulles d'air qui rendrait moins efficace la condensation et afin d'avoir un réfrigérant rempli.
- on utilise souvent de la pierre ponce **pour réguler l'ébullition**.

### d) La sécurité lors d'une synthèse au laboratoire

Les espèces chimiques mises en jeu lors d'une synthèse au laboratoire présentent souvent des dangers particuliers (corrosifs, nocifs et irritants, inflammables, toxiques,...) qui sont représentés sur les flacons par des **pictogrammes de dangers**.



Dangers physiques				
 Explosif	 Inflammable	 Comburant	 Corrosif pour les métaux	 Gaz comprimé, liquéfié, dissout
Dangers pour la santé				Dangers pour l'environnement
Dangers aigus élevés		Danger chronique ou aigu moyen	Danger chronique élevé	
 Toxique	 Corrosif pour la peau, les yeux	 Irritant, sensibilisant	 i) CMR, ii) STOT danger par aspiration	 Milieu aquatique

La manipulation de ces produits requiert donc **des précautions particulières, notamment**, porter **toujours** une blouse en coton, manches longues, boutonnée, descendant au moins au niveau des genoux.

La mise en jeu de **produits volatils** nécessite une manipulation **sous hotte aspirante** et de travailler **dans un espace ventilé**.

La mise en jeu de **produits corrosifs, nocifs ou irritants** nécessite **le port de gants et de lunettes de protection** (on ne porte pas de gants lorsque l'on approche les mains d'une flamme).

### e) Rendement d'une synthèse

On appelle **rendement** de la synthèse d'une espèce  $E$  le rapport  $\rho$  défini par la relation

$$\rho = \frac{\text{masse ou quantité de matière de } E \text{ que l'on obtiendrait si les transformations mises en jeu étaient totales}}{\text{masse ou quantité de matière de } E \text{ recherchée purifiée obtenue}}$$

Le rendement est limité **par le caractère non total des réactions mises en jeu**.

On peut **optimiser le rendement** :

- en agissant sur la température, la pression
- en agissant sur les proportions initiales des réactifs : excès d'un des réactifs ou élimination d'un des produits
- en diminuant les pertes de matière lors des étapes d'extraction et de purification de l'espèce à synthétiser, etc...