

PARTIE B

CHIMIE ORGANIQUE

QUELQUES ACIDES ET LEURS DERIVES EN CHIMIE ORGANIQUE

1. De l'acide acétique à l'aspirine

1.1. L'acide acétique : structure et effets électroniques.

- 1.1.1. La formule brute de l'acide acétique est $C_2H_4O_2$. Indiquer sa formule développée. Indiquer son nom en nomenclature officielle.
- 1.1.2. Donner le schéma de Lewis de la molécule d'acide acétique. Préciser les différents types d'atomes de carbone et les différents types de liaison.
- 1.1.3. L'acide acétique ($pK_a \approx 5$) est beaucoup plus acide que l'éthanol ($pK_a \approx 16$) : proposer une explication fondée sur la stabilité relative des espèces basiques conjuguées.

1.2. L'acide acétique : réactivité.

- 1.2.1. Propriétés acides : écrire l'équation de la réaction de l'acide acétique avec l'hydroxyde de sodium en solution aqueuse.
- 1.2.2. Propriétés électrophiles : écrire l'équation de la réaction de l'acide acétique avec le glycérol (propane-1,2,3-triol). Comment se nomme ce type de réaction ? Quelles sont ses caractéristiques ?
- 1.2.3. Formation d'un dérivé d'acide : écrire l'équation de la réaction de l'acide acétique avec le chlorure de thionyle ($SOCl_2$). Comment se nomment les produits inorganiques formés ? Quelles propriétés (parmi acide, base, oxydant, réducteur) peuvent leur être attribuées ?

1.3. L'acide acétique : solvant.

- 1.3.1. L'acide acétique est-il un solvant : polaire, apolaire, protique, aprotique ?
- 1.3.2. Un exemple :

« Dans un erlenmeyer rodé de 250 mL parfaitement sec, peser environ 5 gouttes d'huile. Ajouter 25 mL de dichlorométhane et 10 mL de réactif de Wijs ; boucher et agiter pour homogénéiser. Laisser reposer 30 minutes à l'obscurité (dans un placard). Le réactif de Wijs est une solution, dans l'acide acétique pur, de diiode et de trichlorure d'iode.... »

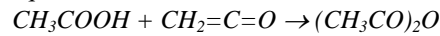
- 1.3.2.1. Préciser l'objectif de cette expérience.
- 1.3.2.2. Ecrire l'équation de la réaction du diiode avec le trichlorure d'iode, sachant qu'il se forme du monochlorure d'iode.
- 1.3.2.3. Indiquer comment est polarisée la liaison I-Cl dans le monochlorure d'iode.
- 1.3.2.4. Pourquoi faut-il préparer ce réactif dans l'acide acétique et non dans l'eau ?

1.4. L'anhydride acétique.

La fabrication industrielle de l'anhydride acétique est réalisée en deux étapes.

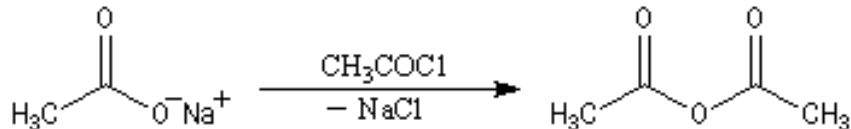
Étape 1 : craquage de l'acide acétique conduisant à la formation de cétène et d'eau.

Étape 2 : réaction du cétène avec l'acide acétique :



La réaction a lieu sous pression réduite et à 0 °C. L'acide acétique est présent en large excès et le cétène est entièrement transformé. Des réactions secondaires peuvent se produire et conduire à la formation de produits tels que l'éthylène, le méthane ou le monoxyde de carbone.

L'anhydride acétique peut également être préparé par acylation des ions acétate par le chlorure d'acétyle :



1.4.1. Formation

1.4.1.1. Ecrire les formules de Lewis du cétène et de l'anhydride acétique.

1.4.1.2. Donner les formules de l'éthylène (ou éthène), du méthane et du monoxyde de carbone.

1.4.1.3. Expliquer la réaction d'acylation des ions acétate par le chlorure d'acétyle en indiquant le rôle exercé par les ions acétate vis à vis du chlorure d'acétyle.

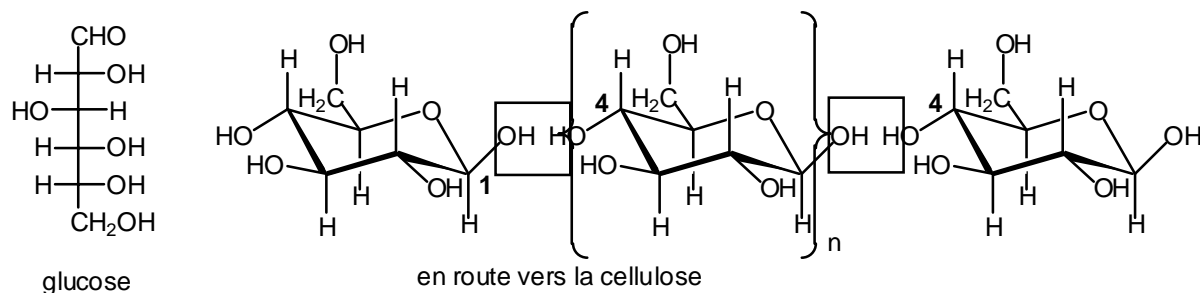
1.4.2. Réactivité

1.4.2.1. Vis-à-vis d'un alcool :

- Ecrire l'équation de la réaction de l'anhydride acétique avec l'éthanol.
- Préciser les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques de cette réaction.
- De l'éthanol et de l'anhydride acétique, quel est le réactif nucléophile ? le réactif électrophile ?

1.4.2.2. Vis-à-vis de la cellulose du bois :

Le bois est formé pour près de la moitié de sa masse sèche de cellulose, polymère linéaire naturel du glucose, dont la cohésion des fibres est assurée par un liant de lignine (polymère phénolique).



Le glucose existe dans le monde vivant sous forme cyclique. La condensation de n unités de monomères avec élimination d'eau conduit à la cellulose.

La cellulose est rendue hydrophobe par réaction avec l'anhydride acétique :

- que signifie hydrophobe ?
- sur quels sites de la molécule de cellulose se produit la réaction ?

1.4.2.3. Vis-à-vis d'un phénol :

Le paracétamol et l'aspirine sont fabriqués par réaction de l'anhydride acétique avec un phénol : le 4-aminophénol pour le paracétamol, l'acide salicylique (acide 2-hydroxybenzoïque) pour l'aspirine.

- Ecrire l'équation de la réaction de synthèse du paracétamol.
- Ecrire l'équation de la réaction de synthèse de l'aspirine.
- Quelle différence peut-on relever entre les deux réactions ?
- Pourquoi la fonction amine réagit-elle mieux que la fonction phénol avec l'anhydride acétique ?

2. Les acides gras

2.1 Généralités

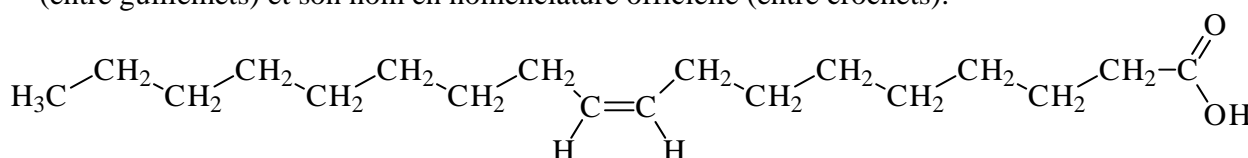
Les acides gras sont des acides carboxyliques obtenus par hydrolyse des corps gras ou triglycérides. Le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée des acides gras est supérieur à deux. Le premier terme de la série est donc l'acide propanoïque.

2.1.1. Représenter la formule semi-développée de l'acide propanoïque.

2.1.2. Les acides gras qui forment les triglycérides ont, en général, des chaînes carbonées linéaires comportant de 8 à 22 atomes de carbone, la plupart d'entre eux en possédant 18.

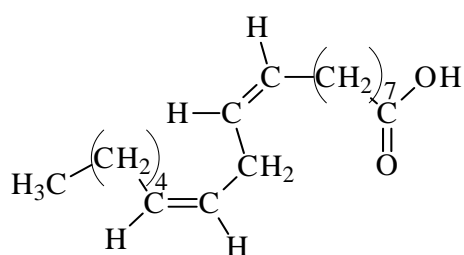
Ces acides gras peuvent être saturés, mono-insaturés ou poly-insaturés.

Les formules semi-développées de trois acides gras insaturés dont la chaîne carbonée comporte 18 atomes de carbone sont données ci-dessous ; chaque acide est nommé par son nom usuel, son code (entre guillemets) et son nom en nomenclature officielle (entre crochets).



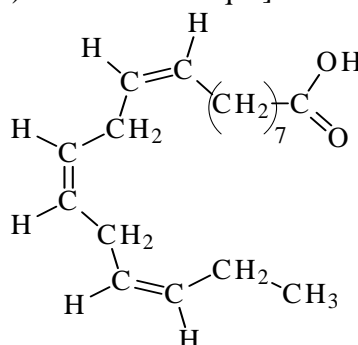
Acide oléique – "18 : 1 ω 9"

[acide (Z)-octadéc-9-énoïque]



Acide linoléique – "18 : 2 ω 6"

[acide (9Z, 12Z)-octadéca-9,12-diénoïque]



Acide linolénnique – "18 : 3 ω 3"

[acide (9Z, 12Z, 15Z)-octadéca-9,12,15-triénoïque]

Les acides gras comportent trois séries homologues principales : les oméga 3, les oméga 6 et les oméga 9.

Leur formule est définie par le code : "a : b ω x".

2.1.2.1 Que représente la lettre "a" du code ?

2.1.2.2 Que représente la lettre "b" du code ?

2.1.2.3 Que représente la partie "ω x" du code ?

2.2 Les acides gras de l'huile de colza

L'huile de colza contient 98 % de triglycérides et 2 % de stérols.

Sa composition en acide gras est la suivante :

Acides gras saturés : 7 % en masse dont 6 % d'acide palmitique "16 : 0"

Acides gras insaturés : 89 % en masse répartis comme suit :

58 % d'acide oléique

22 % d'acide linoléique

3 % d'acide linoléique

et d'autres acides dont l'acide érucique.

La transestérification est la réaction d'un ester sur un alcool pour donner un autre ester.

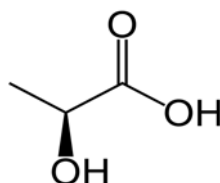
Dans l'industrie, on transestérifie l'huile de colza par le méthanol et l'on obtient en majorité du linoléate de méthyle qui constitue un carburant "vert": le Diester®.

- 2.2.1. À l'aide des formules citées plus haut, représenter le triglycéride correspondant à l'acide gras majoritairement présent dans l'huile de colza.
- 2.2.2. Écrire l'équation de transestérification de ce triglycéride.
- 2.2.3. Préciser le type de catalyseur utilisé dans cette réaction, par analogie avec l'estérification.

3. Quelques acides naturels importants

3.1. L'acide lactique

Dans la littérature l'acide lactique est représenté ainsi :



- 3.1.1 Donner la formule semi-développée plane de cet acide.
- 3.1.2 Indiquer son nom en nomenclature officielle.
- 3.1.3 L'acide lactique de configuration *S* est représenté ci-dessus dans l'espace.
 - 3.1.3.1 Cette molécule est-elle chirale ? Pourquoi ?
 - 3.1.3.2 Peut-elle avoir une action sur la lumière polarisée ?
 - 3.1.3.3 Dessiner la représentation de CRAM des différents stéréoisomères de l'acide lactique. Préciser dans chaque cas la configuration de la molécule représentée.

3.2. L'acide tartrique

Le nom officiel de l'acide tartrique est l'acide 2,3-dihydroxybutanedioïque.

3.2.1. Préciser la formule semi-développée plane de ce diacide.

3.2.2. Quel nombre maximum de stéréoisomères peut-il avoir ? Pourquoi ?

3.2.3. Dessiner la représentation de CRAM de l'acide tartrique 2(R), 3(S). Ce stéréoisomère est-il chiral ? Pourquoi ?

4. Un polymère dérivé d'acide : le polyméthacrylate de méthyle

C'est le plus important des polymères dérivés de l'acide acrylique (de formule semi-développée $\text{CH}_2=\text{CH COOH}$), produit à l'échelle industrielle depuis le début de la deuxième guerre mondiale. Il s'agit d'un matériau rigide, transparent, doté d'une capacité exceptionnelle de transmission de la lumière, supérieure à celle des verres inorganiques.

4.1. Donner le sigle utilisé pour désigner le polyméthacrylate de méthyle.

4.2. Quelle propriété de ce polymère est à la base de sa principale application dans le bâtiment ?

Quelle est cette application ?

4.3. Ce polymère est-il obtenu par polyaddition ou polycondensation ?

4.4. Écrire l'équation de la réaction du méthanol avec l'acide acrylique.

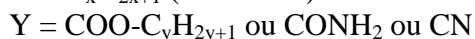
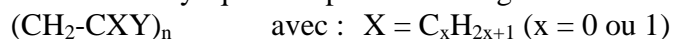
4.5. De quel type de réaction s'agit-il ?

4.6. Quel est le nom du produit obtenu ? Quelle fonction ce produit porte-t-il ?

4.7. Cette réaction possède-t-elle un rendement satisfaisant pour une utilisation industrielle ? Expliquer.

4.8. Comment peut-on procéder au laboratoire pour augmenter ce rendement ? Indiquer deux méthodes.

4.9 Les résines acryliques ont pour formule générale :



On veut déterminer la formule semi développée d'une résine acrylique ne possédant pas de caractère acide et qui renferme 32 % d'oxygène et 0 % d'azote (en masse).

4.9.1. Quelles possibilités peut-on éliminer pour le groupement Y ?

4.9.2. Indiquer la formule brute de cette résine en fonction de x et y.

4.9.3. Exprimer sa masse molaire en fonction de x, y et n.

4.9.4. Calculer la somme x+y.

4.9.5. Quelles sont les valeurs possibles pour x et y ?

4.9.6. Indiquer la ou les formule(s) semi-développée(s) possible(s) pour cette résine.

Données : Masses molaires atomiques (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

C : 12,0 H : 1,0 O : 16,0 N : 14,0