

Exercice 4

N.B : La solution de dichromate de potassium utilisée, en milieu acide, est <<jaune orange >>. Quatre flacons contiennent respectivement un alcool, un aldéhyde, une cétone et un acide carboxylique.

1. Se proposant d'identifier les produits, on effectue les tests conformément au tableau ci – dessous :

Produits	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	D.N.P.H	Réactif de Schiff	Liquueur de Fehling
A	Solution orange	Solution jaune	Solution incolore	Solution bleue
B	Solution verte	Solution jaune	Solution incolore	Solution bleue
C	Solution verte	Précipité jaune	Solution violette	Précipité rouge brique
D	Solution orange	Précipité jaune	Solution incolore	Solution bleue

Déterminer, justification à l'appui, les fonctions chimiques de A, B, C et D.

2. En faisant réagir du dichromate de potassium en milieu acide sur B, on obtient C et A.
 - a) Sachant que B est un composé à radical alkyle de trois atomes de carbone, donner les formules semi – développées et les noms de A, B et C.
 - b) On considère la formation de C à partir de B par action en milieu acide, du dichromate de potassium. Écrire les demi – équations électroniques des couples $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ et C / B ; en déduire l'équation résumant la réaction d'oxydoréduction.
3. Par action de PCl_5 ou de SOCl_2 sur A, on obtient E. Écrire l'équation de la réaction dans chacun des cas et expliciter la formule semi – développée et le nom de E.
4. Comparer les réactions de A sur B et de E sur B. Conclure.

Exercice 5 : Synthèse d'une amide

On souhaite préparer un composé organique, la propanamide, en utilisant comme produit de départ le propan – 1 – ol. La propanamide sera par la suite appelée composé A et le propan – 1 – ol composé B.

1. Donner la formule semi – développée des deux composés A et B. A quelles familles appartiennent – ils ?
2. Plusieurs étapes sont nécessaires afin de réaliser la synthèse de A.
 - a) Tout d'abord, on réalise l'oxydation ménagée du composé B en le faisant réagir avec un excès de dichromate de potassium acidifié. Donner la formule semi – développée du composé C non réducteur obtenu à l'issue de cette réaction. Indiquer son nom et sa famille.
 - b) On fait ensuite réagir le composé C avec l'ammoniac. Un composé D, intermédiaire entre C et A, est alors obtenu. Indiquer le nom de D. Écrire l'équation bilan correspondante. De quel type de réaction s'agit – il ?
 - c) En fin, la déshydratation du composé D conduit à la formation du composé A. Écrire l'équation de cette réaction.
3. Dans la pratique, il est possible d'utiliser, à la place du composé C, un dérivé E de ce dernier. E est obtenu par action du pentachlorure de phosphore (PCl_5) ou du chlorure de thionyle (SOCl_2) sur C.
 - a) Donner la formule semi – développée et le nom de E. Écrire les équations bilans de sa formation.
 - b) Écrire l'équation bilan de la réaction de formation de A à partir de E.

M. SOKHNA

Exercice 6 : Décarboxylation d'un acide carboxylique – Préparation de dérivés d'acides carboxyliques.

On considère une solution A d'acide 2 – méthyl butanoïque.

1. Donner la formule développée de cet acide. Par décarboxylation en présence d'alumine, on obtient un composé B qui donne une réaction de précipitation avec la D.N.P.H et ne réagit pas avec le réactif de Schiff. Donner la formule semi – développée et le nom de B.
2. Sur la solution A, on fait réagir une solution de chlorure de thionyle et on obtient, entre autre, un produit organique C. Donner la formule semi – développée de C en mettant en exergue son groupement fonctionnel. Quel est le nom de la fonction chimique mise en évidence ? Donner le nom de C. (L'écriture de l'équation de la réaction chimique n'est pas demandée).
3. Lorsqu'on fait réagir une solution de C sur du méthanol, on obtient entre autre, un composé organique D.
 - a) Écrire l'équation chimique correspondante, donner la formule semi – développée de D et préciser le nom de sa fonction chimique.
 - b) Comparer cette réaction à celle de A sur le méthanol. Conclure.

Exercice 7

De nombreux lipides sont des glycérides, c'est à dire des triesters du glycérol et des acides gras.

1. Écrire la formule semi – développée du glycérol ou propane - 1,2,3 – triol.
2. Écrire l'équation générale d'estérification par le glycérol d'un acide gras R – COOH.
3. On fait agir sur le lipide (ou triester) obtenu un excès d'une solution d'hydroxyde de sodium à chaud. Il se reforme du glycérol et un autre produit s.
 - a) Écrire l'équation générale de cette réaction.
Quel est le nom général donné au produit S ?
 - b) Comment nomme – t – on ce type de réaction ?
4. Dans le cas où le corps gras utilisé dérive de l'acide oléique $C_{17}H_{33} - COOH$ et où l'on fait agir l'hydroxyde de sodium sur $m = 2.10^3 kg$ de ce corps gras, écrire l'équation de la réaction et calculer la masse du produit S obtenu sachant que le rendement de la réaction est de 95%.

Exercice 8

C'est d'abord dans les organes végétaux et animaux que des molécules d'anesthésiants et d'antalgiques ont été isolées. Depuis, pour adoucir les douleurs chroniques, divers composant ont été synthétisés par les chimistes pharmaciens.

L'acétanilide, fébrifuge formulée sous la marque << antifebrile >>, est préparée à partir d'une amine aromatique, l'aniline et du vinaigre (acide éthanoïque).

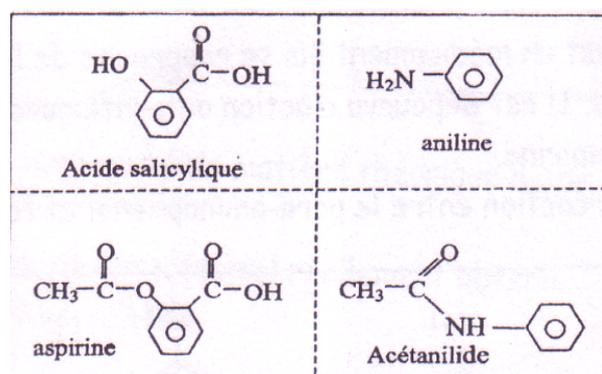
L'essence de wintergreen, extraite de la gaulthérie, arbrisseau d'Amérique du Nord, remède traditionnel contre la fièvre, contient comme principe actif un ester méthylique de l'acide salicylique, le salicylate de méthyle.

L'acide acétylsalicylique ou aspirine, connu par des vertus thérapeutiques diverses, est préparé par action de l'anhydride acétique sur l'acide salicylique.

Les formules de quelques molécules évoquées dans le texte sont données ci – dessous :

1. On s'intéresse d'abord à l'antifébrile.

- a) Donner le nom de la fonction chimique rencontrée dans la molécule d'acétanilide.
- b) La synthèse actuelle de l'acétanilide utilise l'anhydride éthanoïque plutôt que le vinaigre cité dans le texte ; donner une explication à cette préférence.



M. SOKHNA

2. La molécule qui est à la base de l'activité de l'essence de wintergreen peut être synthétisée à partir de l'acide salicylique et du méthanol en présence d'acide sulfurique qui joue le rôle de catalyseur.
 - a) En déduire la fonction chimique représentée par le principe actif de ce médicament.
 - b) Écrire l'équation bilan de la réaction conduisant à ce principe actif.
3. La molécule d'aspirine (ou acide acétylsalicylique) contient des groupes fonctionnels oxygénés différents.
 - a) Écrire l'équation bilan de la réaction de synthèse de l'aspirine puis entourer les groupes fonctionnels oxygénés que contient la molécule d'aspirine en précisant la nature de chaque fonction.
 - b) Lors d'une synthèse de l'aspirine 3g d'acide salicylique et 6mL d'anhydride acétique ont été utilisés. Après réaction une masse de 3,08g d'aspirine pure a été obtenue.
 - Montrer que l'un des réactifs est en excès.
 - Déterminer le rendement de la réaction par rapport à l'acide salicylique.

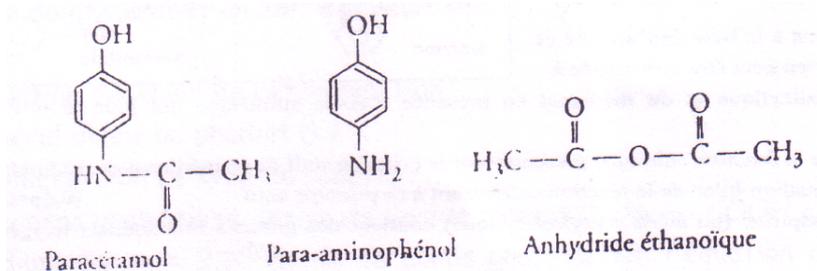
Données :

Densité de l'anhydride acétique $d = 1,08$; masse molaire atomique de l'aspirine : $M_1 = 180\text{g/mol}$;
 masse molaire atomique de l'acide salicylique : $M_2 = 138\text{g/mol}$.

Exercice 9

Le paracétamol est un médicament qui se rapproche de l'aspirine par ses propriétés analgésiques et antipyrétiques. Il est dépourvu d'action anti – inflammatoire, mais ne présente pas les contre – indications de l'aspirine.

On obtient par réaction entre le para – aminophénol et l'anhydride éthanoïque en milieu aqueux.



Données :

- Para aminophénol : $M = 109\text{g/mol}$; $T_{\text{fusion}} = 187^\circ\text{C}$; solubilité dans l'eau : 0,8g dans 100g à 20°C ; 8,5g dans 100g à 100°C .
- Paracétamol : $M = 151\text{g/mol}$; $T_{\text{fusion}} = 170^\circ\text{C}$; solubilité dans l'eau : 1g dans 100g à 20°C ; 25g dans 100g à 100°C .
- Anhydride éthanoïque : $M = 102\text{g/mol}$; $T_{\text{fusion}} = - 73^\circ\text{C}$
- Masse volumique = 1,082g/mL.

1. Synthèse d'un produit

Dans un ballon à trois cols, muni d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant à reflux, on introduit 10g de para – aminophénol. Sous vive agitation, on introduit rapidement 30mL d'eau puis un peu plus lentement 12mL d'anhydride éthanoïque, et on porte l'ensemble à reflux pendant environ 20minutes. On refroidit le contenu du ballon dans un bain de glace et on constate une précipitation du paracétamol. On le récupère et on le sèche à l'étuve à 80°C : on obtient alors une masse de produit brut sec P : $m_P = 0,8\text{g}$.

- a) Réécrire la formule semi – développée de l'anhydride éthanoïque et entourer le groupe anhydride.
- b) Réécrire la formule semi – développée du paracétamol et entourer le groupe amide.
- c) Écrire l'équation bilan de la réaction de formation du paracétamol.
- d) A partir des données physico – chimiques, justifier :
 - L'état physique du para – aminophénol avant d'être versé dans le ballon à trois cols.
 - L'apparition du précipité de paracétamol lors du refroidissement dans le bain de glace.

M. SOKHNA

2. Suivi de la réaction

- a) Montrer que les quantités de matières initiales de réactifs sont :
 $n_{\text{anhydride éthanoïque}} = 1,27 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ et $n_{\text{para-aminophénol}} = 9,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.
- b) Préciser le réactif limitant. Justifier la réponse.
- c) Compléter alors le tableau descriptif de la réaction :

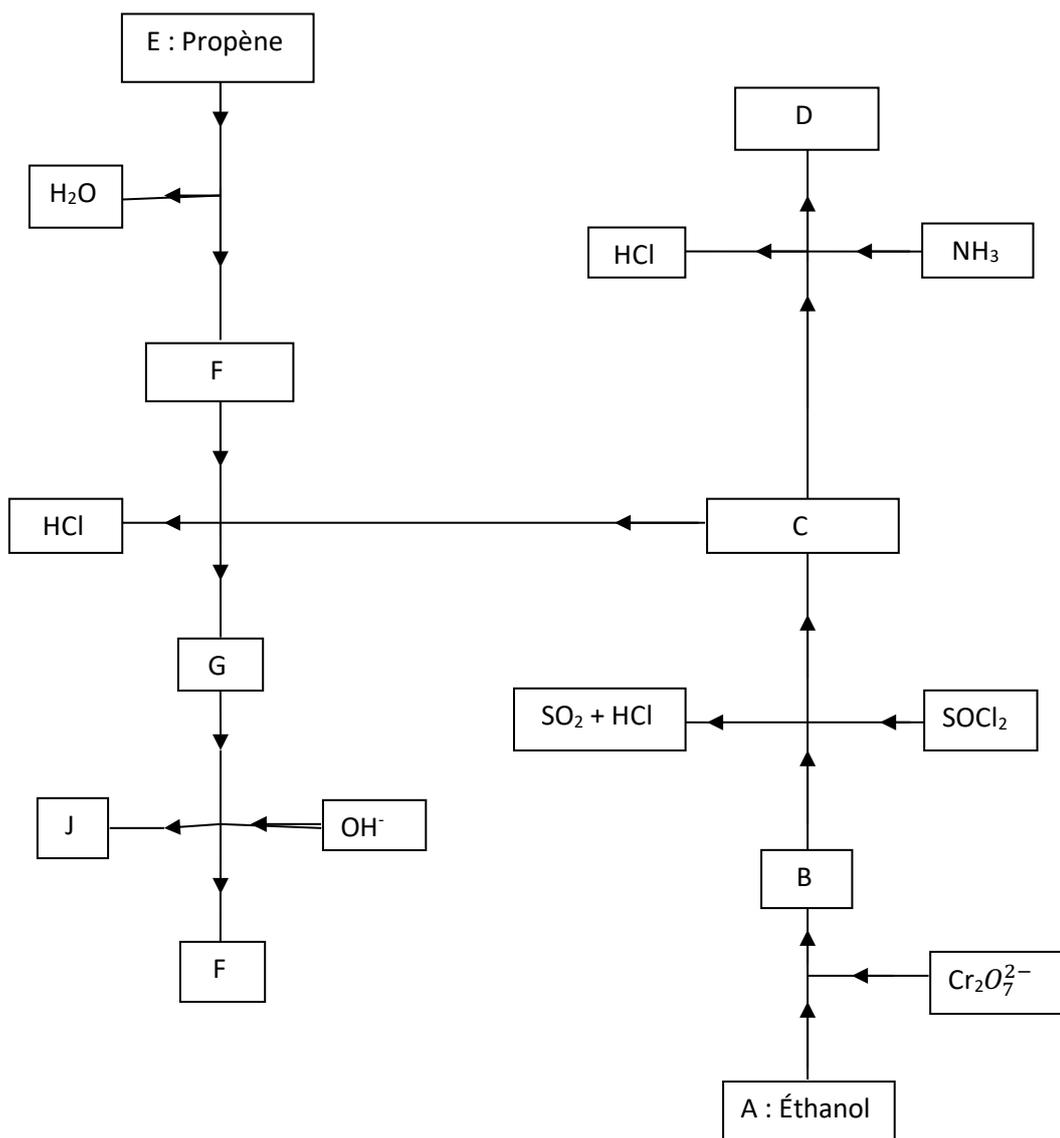
	Para-aminophénol	Anhydride éthanoïque	Paracétamol	Acide éthanoïque
État initial (mol)	$9,17 \cdot 10^{-2}$	$1,27 \cdot 10^{-1}$		
État final (mol)				

- d) A partir de ce tableau, déduire la quantité de matière théorique n_{th} de paracétamol susceptible d'être obtenu.
- e) Calculer la quantité de matière n_p de paracétamol réellement obtenue.
- f) En déduire le rendement de cette synthèse.

Exercice 10

Soit l'organigramme suivant :

Identifier les composés A, B, C, D, E, F, G et J par leur nom et leur formule semi-développée.



M. SOKHNA

Exercice11

1-Un diacide carboxylique à chaîne carbonée saturée non ramifiée a pour formule brute $C_6H_{10}O_4$.

Donner sa formule semi-développée et son nom.

2. On fait réagir ce diacide sur l'hexane-1,6-diamine.

2.1 Écrire l'équation-bilan de la formation du dimère obtenu par condensation entre ses deux molécules.

2.2 Nommer les groupes fonctionnels présents dans ce dimère. Encadrer ces fonctions.

2.3 Pourquoi ce dimère peut-il à son tour réagir avec l'une ou l'autre de ces deux molécules.

2.4 Écrire l'équation-bilan de polycondensation en précisant le motif du polymère obtenu.

3. Afin d'améliorer le rendement et l'efficacité de cette réaction, on utilise un dérivé de ce diacide.

3.1 Donner la formule semi-développée et le nom de ce dérivé.

3.2 Écrire l'équation-bilan de polycondensation entre ce dérivé et l'hexane-1,6-diamine.

4. Dans certaines conditions, la masse molaire moyenne du polymère obtenu est de l'ordre de 30kg/mol. Combien de motif comporte en moyenne cette chaîne ?

5. Un industriel, disposant d'une tonne de ce dérivé de diacide, désire obtenir ce polymère. Déterminer la masse obtenue du polymère sachant que le rendement de la réaction est de 96%.

AU TRAVAIL !!!