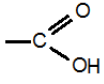
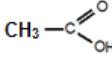


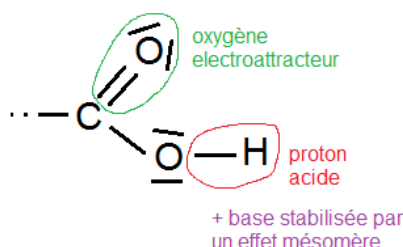
C1 – Expériences illustrant les propriétés chimiques des acides carboxyliques et de leurs dérivés

Prérequis

- Réaction et équilibre acido-basique
- Réaction d'estérification

Les acides carboxyliques sont caractérisés par le groupe . Ils sont nommés selon leur chaîne carbonée.

(par exemple  sera l'acide éthanoïque). Ce montage va mettre en évidence les propriétés chimiques de cette fonction.



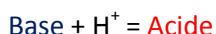
Ces deux sites différents conduisent à une réactivité très variée des acides carboxyliques. Il en résulte l'existence de plus dérivés d'acides différents. Nous en verrons quelques un qualitativement au cours de ce montage. Pour finir nous étudierons la dernière étape de la synthèse de l'aspirine qui consiste en une estérification.

1. PROPRIÉTÉ D'ACIDE DU PROTON DE LA FONCTION HYDROXYDE

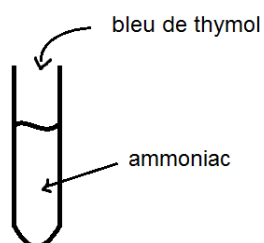
Action sur les indicateurs colorés

100 manipulations de chimie organique et inorganique, J. Mesplède

Les indicateurs colorés servant à l'étude de réactions acido-basiques sont des couples acide/base dont les deux formes ont une coloration différente (ou pas de couleur dans certains cas).

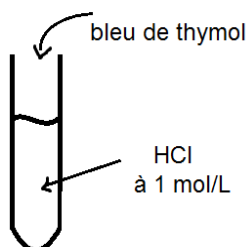
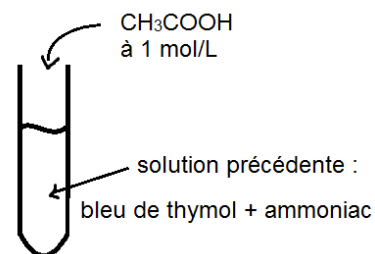


On choisit d'étudier le bleu de Thymol qui présente deux acidités :

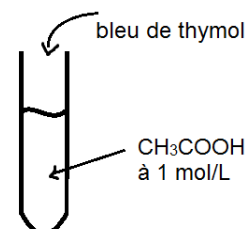


On commence par verser de l'indicateur dans une solution d'ammoniac. On observe que la solution se colore en bleu. Cela met en évidence la basicité de la solution.

Quand on rajoute à la solution un volume équivalent d'une solution d'acide éthanoïque molaire, on observe le passage progressif à une coloration jaune. Cela indique une diminution du pH et donc une réaction acido-basique entre l'ammoniac et l'acide carboxylique. Ceci met donc en évidence le caractère acide de l'espèce.



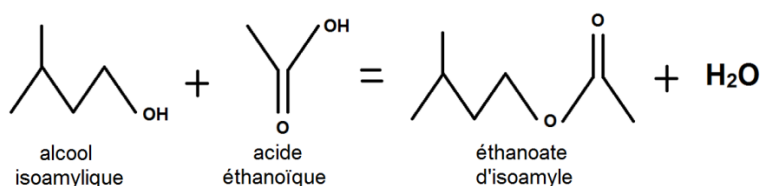
A présent on veut comparer le caractère acide à celui d'un autre acide, l'acide chlorhydrique que l'on sait fort. Dans une solution molaire du premier, le bleu de thymol prend une couleur rouge indiquant un pH proche de 0. Par contre quand on le verse dans l'acide éthanoïque de même concentration, la couleur est jaune. On ne peut donc pas qualifier de fort l'acide éthanoïque. Les acides carboxyliques sont des acides faibles. Leur pKa se situe entre 4 et 5.



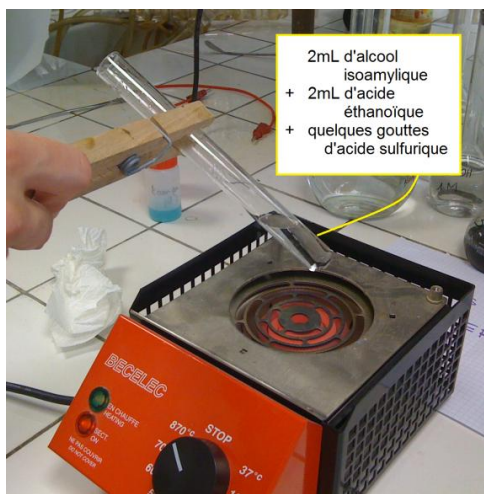
2. PROPRIÉTÉ ELECTROPHILE DE LA FONCTION CARBONYLE

2.1. Synthèse d'un composé odorant : l'ester de poire

La chimie expérimentale : chimie organique et minérale, J-F. Le Maréchal

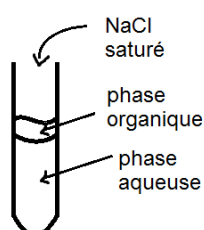


Réaction d'estérification :



On verse dans un tube à essai 2mL d'alcool isoamylique et 2mL d'acide éthanoïque. Les deux espèces sont miscibles. On peut vérifier l'absence d'eau en versant un peu de la solution sur du **sulfate de cuivre anhydre** et en vérifiant que la poudre reste blanche (*NB : le sulfate de cuivre anhydre est à manier avec des lunettes de protection*).

On fait chauffer la solution à température élevée. On évite toute fois d'avoir ébullition ; les vapeurs dégagées étant nocives. Après quelques minutes, on interrompt le processus. On constate cette fois la présence de deux phases. On recommence le test du sulfate de cuivre sur une goutte de chacune des phases. La phase inférieure donne une réaction positive (coloration bleue) indiquant la présence d'eau comme le montre l'équation de réaction ci-dessus.



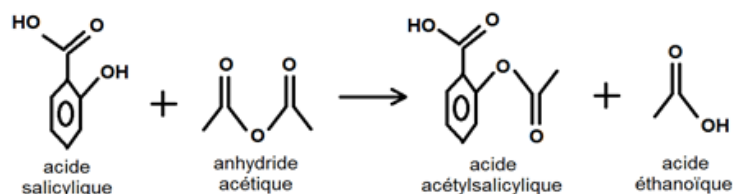
La phase organique contient quant à elle l'ester. On rajoute une quantité importante d'une solution saturée de chlorure de sodium. On appelle cette étape un **relargage**. Les ions en solution aqueuse réduisent la solubilité des espèces apolaires comme l'ester. Tout l'ester se retrouve alors dans la phase organique que l'on peut récupérer avec une pipette.

Lorsque l'on trempe une languette de papier dans le produit et qu'on la rapproche, on peut sentir un arôme semblable à celui de la poire (plutôt celui de yaourt bon marché). Les esters sont en effet des espèces présentant souvent une odeur remarquable. On a vu ici l'éthanoate d'isoamyle à l'odeur de poire. On peut aussi citer le méthanoate d'éthyle sentant le rhum et l'éthanoate de butyle sentant la banane.

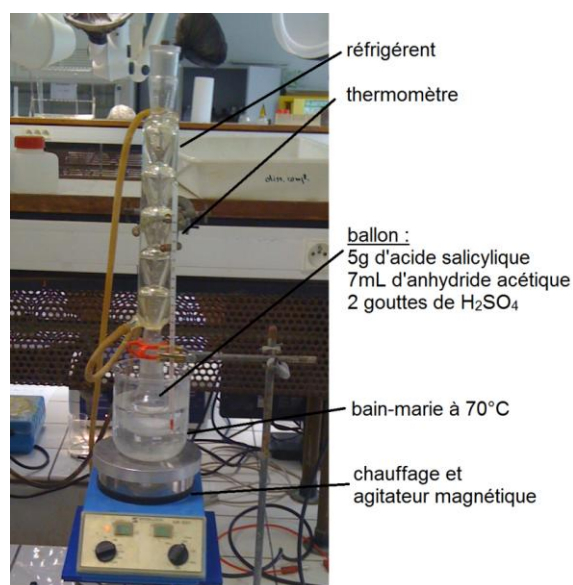
2.2. Synthèse de l'aspirine

La chimie expérimentale : chimie organique et minérale, J-F. Le Maréchal

L'aspirine, initialement obtenue à partir de l'écorce de saule, fut découverte en 1835. De nos jours, son principe actif (**l'acide acétylsalicylique**) est synthétisé à partir du phénol. Nous allons ici étudier la dernière étape de cette synthèse. On part pour ce faire de l'acide salicylique qui, en plus de sa fonction acide, dispose d'une fonction alcool.

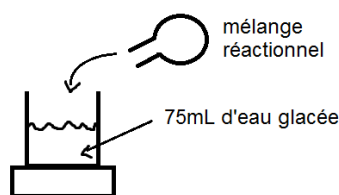


Cette étape correspond à l'estérification de cette fonction alcool. On n'utilise pas ici d'acide carboxylique comme pour l'ester de poire mais un **anhydride d'acide**. En effet la réaction d'estérification avec un acide carboxylique a un rendement moyen. Dans le cas d'un alcool secondaire comme l'acide salicylique ne dépasse pas les 60%. Avec un anhydride d'acide par contre, la réaction est totale. On travaille donc avec de l'anhydride acétique pour produire l'acide acétylsalicylique.

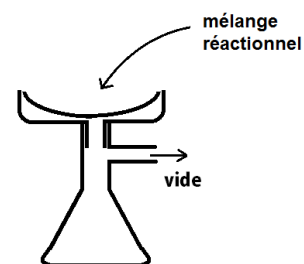


Chauffage à reflux

Dans un ballon, on place 5g d'acide salicylique ($3,6 \cdot 10^{-2}$ mol) et 7mL d'anhydride acétique ($7,4 \cdot 10^{-2}$ mol : large excès). Afin d'accélérer la cinétique de la réaction, on la catalyse par de l'acide sulfurique et on chauffe la solution à reflux dans un bain-marie réglé à 70°C.



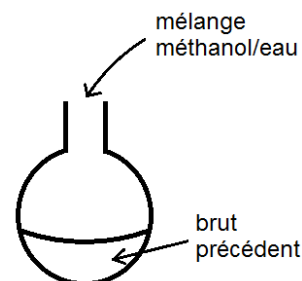
Après une quinzaine de minutes, la réaction peut être considérée comme terminée. On doit alors extraire le produit formé. On verse lentement le mélange réactionnel dans 75mL d'eau glacée tout en agitant vigoureusement. Ceci conduit à la précipitation de l'aspirine. On récupère le solide par filtration sur Buchner.



Le produit ainsi obtenu n'est pas pur. On peut le vérifier en en prélevant une petite quantité que l'on sèche et dont on détermine le point de fusion sur banc Koeffler. On mesure **T_f** alors que la température de fusion de l'aspirine est de 138°C.

Recristallisation

On place à nouveau le brut dans un ballon et on verse quelques millilitres d'un mélange 1/5 de méthanol et d'eau. On chauffe à nouveau à reflux mais à 100°C. Une fois le solide dissout entièrement dans le solvant, on laisse le tout refroidir lentement afin que l'aspirine seule précipite à nouveau. Cette étape est appelée



recristallisation. En effet un lors d'un refroidissement brutal on forme la plupart des espèces dissoutes précipitent simultanément. Au contraire lors d'un refroidissement progressif, l'aspirine plus concentrée est seule à précipiter, les impuretés étant en concentration suffisamment faibles pour rester dissoutes. Le solide obtenu forme de petits cristaux indiquant sa pureté.

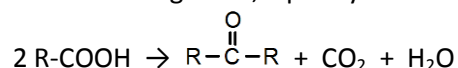
On peut alors filtrer à nouveau sur Buchner et récupérer l'aspirine ainsi purifiée. On sèche le solide en pressant à l'aide d'un tampon afin de gagner du temps. On pèse alors le solide obtenu : $m = 2,04g$ pour une masse maximale de 6,52g ; soit un rendement de 31%. Les pertes peuvent être attribuées aux différentes étapes de purification.

Identification

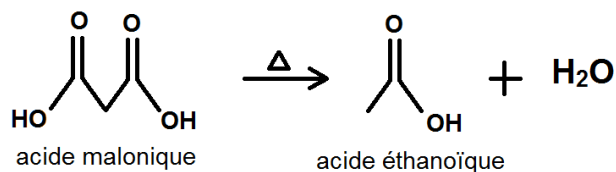
On mesure à nouveau la température de fusion des cristaux formés. Cette fois on mesure $T =$. Ceci correspond effectivement à la température de fusion de l'acide acétylsalicylique confirmant sa synthèse.

3. DECARBOXYLATION

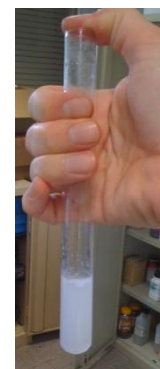
Lorsque l'on chauffe suffisamment un acide à l'état gazeux, il peut y avoir dismutation.



Cette réaction est beaucoup plus facile avec un diacide. On chauffe dans un tube à essai bouché 1g d'acide malonique (acide propanedioïque).



Un tube en caoutchouc fixé au bouchon permet de récupérer le gaz dégagé lors de la réaction. Il est récupéré par déplacement d'eau dans un tube à essai. Une fois le tube rempli, on interrompt le chauffage et on le retourne en le bouchant avec un doigt. Lorsqu'on verse de l'eau de chaux (solution saturée d'hydroxyde de calcium) dans le tube et que l'on agite, celle-ci se trouble (précipité de carbonate de calcium) indiquant que le gaz est effectivement du dioxyde de carbone.



CONCLUSION

La chimie des acides carboxyliques est très importante à cause de tous les dérivés auxquels elle conduit. Nous avons vu ici l'aspirine et l'ester de poire mais on peut en citer de nombreux autres : amides, chlorures d'acides, anhydrides d'acides (que l'on a d'ailleurs utilisé pour l'estérification), ...

Mais les acides carboxyliques servent aussi énormément dans la synthèse d'autres produits comme la phénolphtaléine ou l'aspartame. Ils sont, comme on a pu le voir, très réactifs.